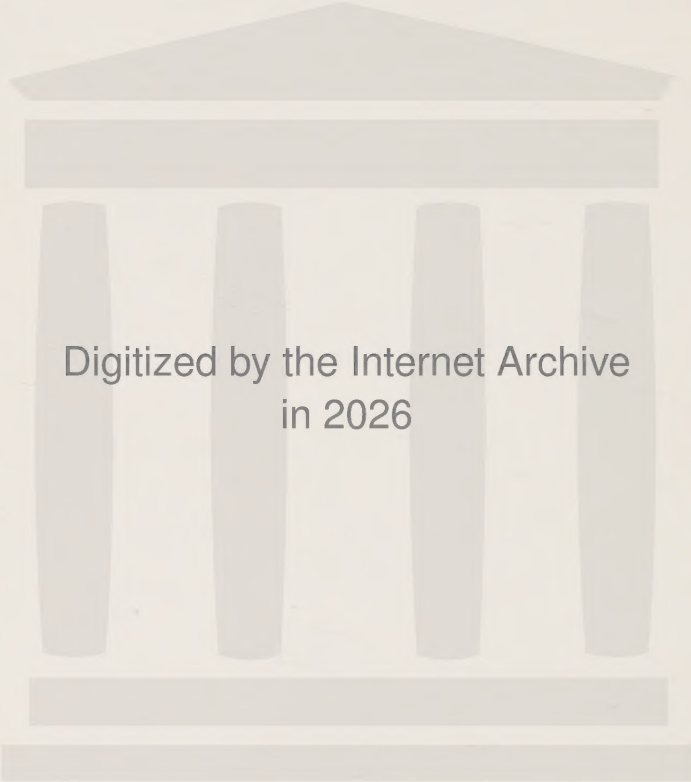


Über Darstellung und Polymerisation von
CH- und NH- aciden Vinylsulfonyl- und
Acrylverbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg-Lahn

vorgelegt von
Horst Diefenbach
aus Marburg-Lahn

Marburg-Lahn 1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554428_0019

Über Darstellung und Polymerisation von CH- und NH- aciden Vinylsulfonyl- und Acrylverbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg-Lahn



vorgelegt von

Horst Diefenbach
aus Marburg-Lahn

Marburg-Lahn 1967

Dissertation angenommen am: 15.6.1967

Tag der mündlichen Prüfung am: 28.6.1967

Berichterstatter: Prof.Dr. Friedrich Horst Müller

Mitberichterstatter: Prof.Dr. Karl Dimroth



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1965 bis
Januar 1967 im Institut für Polymere der Philipps-Universität
Marburg-Lahn durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. F. H. Müller, dem Direktor des Institutes
für Polymere der Philipps-Universität Marburg-Lahn, möchte
ich für das große Interesse an dieser Arbeit und für die großzügige
Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Herrn Dr. H. Ringsdorf danke ich für viele anregende Diskussionen
und wertvolle Ratschläge.

INHALTSVERZEICHNIS

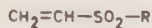
	Seite
1. EINLEITUNG	9
2. PROBLEMSTELLUNG	14
3. ALLGEMEINER TEIL	17
3.1. <u>Darstellung und Reaktionen von S-Vinyl-methylen-</u> <u>disulfonen</u>	17
3.1.1. Darstellung von S-Vinyl-methylendisulfonen	17
3.1.2. Reaktionen von S-Vinyl-methylendisulfonen	21
3.1.2.1. Darstellung von Dimethylsulfonium-phenyl- sulfonyl-vinylsulfonyl-methylid	22 22
3.1.2.2. Spektroskopische Untersuchungen des Dimethyl- sulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl- methylid	23
3.1.2.3. Polymerisation von Dimethylsulfonium-phenyl- sulfonyl-vinylsulfonyl-methylid	27
3.2. <u>Polymerisation von S-Vinyl-methylendisulfonen</u>	28
3.2.1. Radikalische Polymerisation	28
3.2.2. Anionische Polymerisation	31
3.2.3. Vergleich der Struktur von radikalisch und anionisch dargestelltem Poly-S-vinyl-S'- phenyl- methylendisulfon	37

	Seite
3.3. <u>Massenspektrometrische Untersuchung an nieder- molekularen und hochmolekularen Methylen- disulfonen</u>	39
3.3.1. Phenyl-methylendisulfone	40
3.3.2. Vinyl-methylendisulfone	44
3.3.3. Dimethylsulfonium-disulfonyl-methylide	45
3.3.4. Poly-vinyl-phenyl-methylendisulfone	47
3.4. <u>Darstellung und Polymerisation von Vinylsulfon - amid-, Acrylamid- und Methacrylamid-Derivaten</u>	51
3.4.1. Darstellung von Acryl- und Methacrylisocyanat	51
3.4.1.1. Darstellung und Charakterisierung von Methacryl-oxalsäureimidchlorid	51
3.4.1.2. Pyrolyse von Methacryl-oxalsäureimidchlorid	56
3.4.1.3. Darstellung von Acrylmethylurethan	59
3.4.2. Darstellung von substituierten Vinylsulfonyl- Acryl- und Methacryl-harnstoffen	59
3.4.3. Polymerisation von Acrylbenzoylharnstoff und Acrylmethylurethan	62
3.4.4. Versuche zur Polymerisation von Acrylamid- Derivaten im festen Zustand	65
3.4.4.1. Probleme bei der Polymerisation im festen Zustand	65
3.4.4.2. Differential-thermoanalytische Polymerisation von Acrylamid-Derivaten und Acrylamid	66
4. EXPERIMENTELLER TEIL	71
4.1. <u>Darstellung der Monomeren und Vergleichssubstanzen</u>	71
4.1.1. Darstellung der Methylendisulfone	71
4.1.2. Darstellung von Dimethylsulfonium-disulfonyl- methyliden	75
4.1.3. Darstellung der ungesättigten Urethan- und Harnstoff-Derivate	76

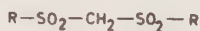
	Seite
4.2. <u>Polymerisation der Monomeren</u>	82
4.2.1. Darstellung und Reinigung der Initiatoren	82
4.2.2. Radikalische und anionische Polymerisation von S-Vinyl-methylendisulfonen	83
4.2.3. Radikalische Polymerisation von ungesättigten Benzoyl-harnstoffderivaten	87
4.2.4. Kalorimetrische Polymerisation von Acrylmethylurethan, Acrylbenzoylharnstoff und Acrylamid	87
4.3. <u>Charakterisierung der Monomeren und Polymeren</u>	89
4.3.1. Spektrale Charakterisierung	89
4.3.2. Viskositätsmessungen an Poly-S-vinyl-methylendisulfonen	90
4.3.3. Molekulargewichtsbestimmung von Poly-S-vinyl-methylendisulfonen	90
4.3.4. Bestimmung der Übertragungskonstanten von Äthylphenyl-methylendisulfon	93
5. ZUSAMMENFASSUNG	95
6. LITERATURVERZEICHNIS	97
7. LEBENSLAUF	100

1. EINLEITUNG

Der aktivierende Einfluß der Sulfongruppe auf benachbarte Substituenten ist seit langem bekannt und war in den letzten 25 Jahren oft Gegenstand von Untersuchungen. Dabei waren die Verbindungsklassen der Vinylsulfone (I) und der Methylenedisulfone (II) von besonderem Interesse,



(I)

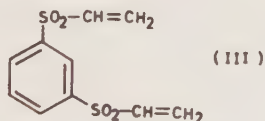


(II)

weil daran charakteristische Reaktionen von Sulfonylverbindungen untersucht werden konnten.

Die Darstellung und die Reaktionen dieser beiden Verbindungsklassen sollen im folgenden kurz beschrieben werden, um den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit erkennen zu lassen.

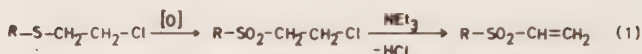
Nachdem Ufer¹⁾ im Jahre 1936 das 1,3-Bis-(vinylsulfonyl) benzol (III) als ersten Vertreter der Klasse der Vinylsulfone dargestellt hatte, wurden



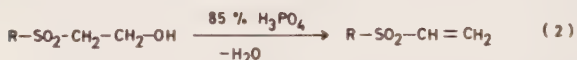
in einer Reihe von Arbeiten verschiedene Synthesemöglichkeiten für Vinylsulfone entwickelt. Als Ausgangssubstanzen dienten in allen Fällen entweder β -substituierte Äthylsulfone oder Vinylsulfide.

L. Ramberg²⁾, C.D. Buckley³⁾, A.H. Ford Moore⁴⁾ und C.C. Price⁵⁾ wählten als Ausgangsmaterial β -Halogen-äthylsulfone, die aus den entsprechenden Sulfiden durch Oxydation mit H_2O_2 , NaOCl oder Persäuren leicht zugänglich sind. Die Eliminierung von Halogenwasserstoff zu der entsprechenden Vinylverbindung erfolgte mit verdünnter

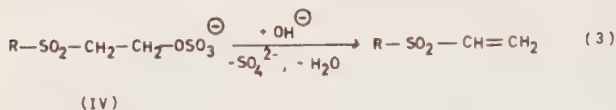
KOH, Na₂CO₃ oder Triäthylamin (NEt₃) (1).



Ebenso lassen sich Vinylsulfonverbindungen nach C.G. Overberger⁶⁾ aus β-Hydroxyäthylsulfonen durch Wasserabspaltung mit 85 %iger H₃PO₄ darstellen (2).



Heyna⁷⁾ führte die β-Hydroxyäthylsulfone zunächst in den Schwefelsäureester (IV) über, um aus diesem mit NaOH oder Na₂CO₃ bei Zimmertemperatur das SO₄²⁻-Jon zu eliminieren. (3)



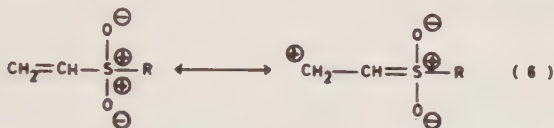
Wenig gebräuchlich ist die in einem Patent⁸⁾ beschriebene Pyrolyse der Acetate von β-Hydroxyäthylsulfonen bei 475⁰ C. (4)



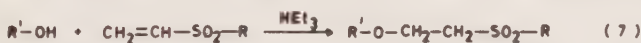
Als allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Vinylsulfonverbindungen erwies sich die Oxydation der Vinylsulfide mit Persäuren (Phthalmonopersäure, H₂O₂ / Ac₂O) bei Zimmertemperatur⁹⁾ (5).



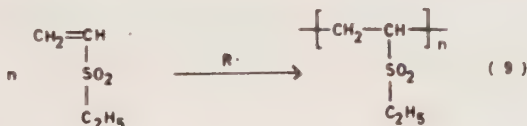
Theoretische Berechnungen von Moffit und Koch ¹⁰⁾ und spektroskopische Untersuchungen von C.C. Price ¹¹⁾ zeigen, daß in diesen Verbindungen die Sulfongruppe mit der Doppelbindung in Konjugation treten kann (6).



Durch die elektronenziehende Wirkung der SO_2 -Gruppe haben Vinylsulfone eine relativ elektronenarme Doppelbindung. Das β -C-Atom der Vinylgruppe ist daher leicht nucleophilen Angriffen zugänglich. So werden Alkohole, Mercaptane, Amine, Grignard-Verbindungen und Carbanionen leicht addiert (7). Ebenso können Diels-Alder-Reaktionen ¹²⁾ sowohl mit Mono- als auch mit Divinylsulfonen durchgeführt werden (8).

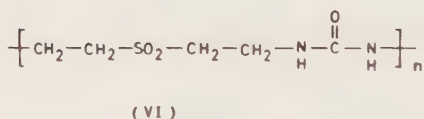
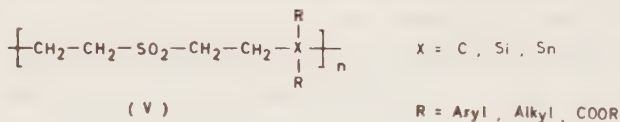


Erst seit 1949 wird die Polymerisationsfähigkeit der Vinylsulfone untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2$ -Gruppe nur schlecht zu polymerisieren ist. M.F. Schostakovskii et. al. ¹³⁾ erhielten z.B. durch radikalische Polymerisation von Vinyläthylsulfon nur Polymere bis zu einem Molekulargewicht von maximal 5 000 (9).



Copolymerisationen von verschiedenen Vinylsulfonen mit Styrol ¹⁴⁾, Vinylacetat ¹⁴⁾, Acrylnitril ¹⁵⁾, Methylmethacrylat ¹³⁾ und Methacrylsäure ¹³⁾ sind von Price, Forster und Schostakovskii durchgeführt worden. Sie bestätigen die schlechten Polymerisationseigenschaften der Vinylsulfongruppe.

Wesentlich leichter verliefen basenkatalysierte Polyadditionsreaktionen, die an Divinylsulfon durchgeführt wurden. So erhielten D. L. Schoene ¹⁶⁾, J. W. Schappel ¹⁷⁾, E. M. Pearce ¹⁸⁾ und H. Niebergall ¹⁹⁾ durch Addition von Malonester, Harnstoff, Diphenylstannan und Dialkylsilan an Divinylsulfon z. B. Polyaddukte der Struktur (V) und (VI)



Eine intramolekulare Polyaddition von p-Aminophenylvinylsulfon mit K-tert.butylat beschreibt Weissermel in einem Patent ²⁰⁾ (10).

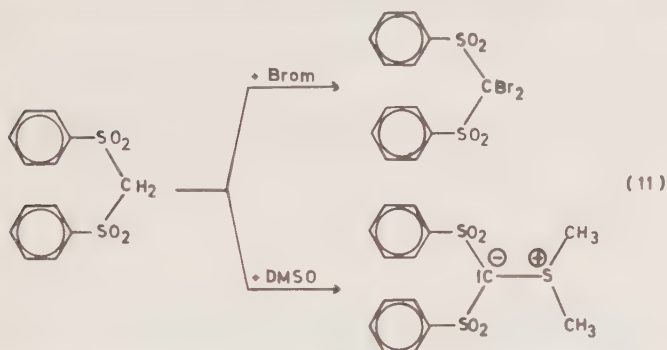


Während die Reaktionsfähigkeit der Vinylsulfongruppe hauptsächlich auf der hohen Additionsfähigkeit beruht, werden die Reaktionen der aktiven Methylengruppe in Methylendisulfonen (II) durch die Acidität der Methyleneinheiten ($\text{pK} \leq 14$) bestimmt. Die Salzbildung ist schon mit wässrigem Alkali möglich.

Die aktive Methylengruppe in gesättigten Methylendisulfonen ist durch Umsetzungen mit Diazoverbindungen ²¹⁾ oder Brom ²²⁾ leicht in die entsprechenden Substitutionsprodukte zu überführen (11).

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Methylengruppe von Disulfonen stellen in Analogie zu den entsprechenden Dinitrilen und Dicarbonylverbindungen Kondensationsreaktionen dar.

Ein interessantes Beispiel hierfür ist die von R. Gompper und H. Euchner ²³⁾ durchgeführte Kondensation von Bis-(phenylsulfonyl)methan mit Dimethylsulfoxid (DMSO). Sie erhielten als Reaktionsprodukt das Dimethylsulfonium-bis-(phenylsulfonyl)methylid in guten Ausbeuten (11).

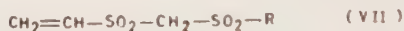


Die gleiche Verbindung wurde kurz vorher von Diekmann ²⁴⁾ durch Umsetzung von Bis-(phenylsulfonyl)diazomethan mit Dimethylsulfid dargestellt.

Nach diesem Überblick über einige der bekannten Reaktionen von Vinylsulfonen und Methylendisulfonen ergab sich für die vorliegende Arbeit die folgende Problemstellung.

2. PROBLEMSTELLUNG

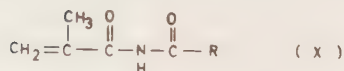
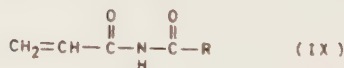
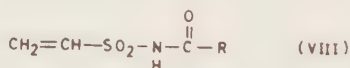
Es war Aufgabe dieser Arbeit, das Reaktionsverhalten der Vinylsulfon-
gruppe und der aktiven Methylengruppe in S-Vinyl-methylendisulfonen
(VII) in Kondensations-, Polymerisations- und Polyadditionsreaktionen
zu untersuchen. Hierbei war die Frage von besonderem Interesse,



in wie weit zur Strukturaufklärung der darzustellenden Polymeren
die Massenspektroskopie verwendbar ist. Diese in der organischen
Chemie besonders in den letzten Jahren äußerst fruchtbare Unter-
suchungsmethode ist bisher auf makromolekulare Verbindungen aus
einer Reihe von Vorurteilen heraus nur vereinzelt angewandt worden.

Da nur wenige massenspektrometrische Arbeiten an Sulfonen ⁴⁰⁾ bekannt
sind, mußten außer den Monomeren noch zusätzlich niedermolekulare
Modellverbindungen dargestellt und massenspektrometrisch unter-
sucht werden.

Parallel zu den CH-aciden Vinylmethylendisulfonen sollten einige
NH-acide Vinylsulfonamid- (VIII), Acrylamid- (IX) und Methacryl-
amid-Derivate (X) als Vergleichssubstanzen dargestellt und auf ihre
Polymerisationsfähigkeit untersucht werden.



Im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen im festen Zustand war es außerdem von Interesse, die Polymerisationsfähigkeit der neuen kristallinen Monomeren (VII) bis (X) im festen Zustand zu untersuchen. Derartige "solid state" - Reaktionen wurden in den letzten Jahren z.B. mit dem Ziel bearbeitet, durch die Kristallstruktur orientierte Wachstumsreaktionen zu erzwingen ²⁵⁾.

Danach ergaben sich im einzelnen folgende Aufgaben.

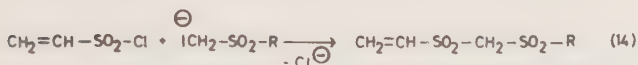
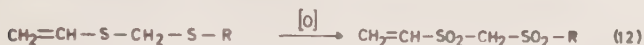
- 1.) Darstellung von S-Vinylmethylenedisulfonen.
- 2.) Reaktionen an S-Vinylmethylenedisulfonen. Darstellung eines polymerisationsfähigen Vinylsulfonyl-Ylids.
- 3.) Radikalische und anionische Polymerisation von S-Vinylmethylenedisulfonen.
- 4.) Massenspektrometrische Untersuchungen an gesättigten, ungesättigten und polymeren Methylenedisulfonen.
- 5.) Darstellung von Vinylsulfonamid-, Acrylamid- und Methacrylamid-Derivaten
- 6.) Polymerisation von Acrylamidderivaten im Kalorimeter (thermisch und mit Hilfe von γ -Strahlung).

3. ALLGEMEINER TEIL

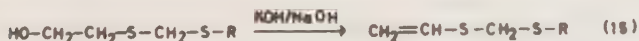
3.1 Darstellung und Reaktionen von S-Vinylmethylenendisulfonen.

3.1.1. Darstellung von S-Vinylmethylenendisulfonen.

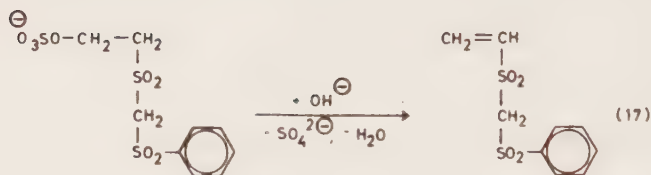
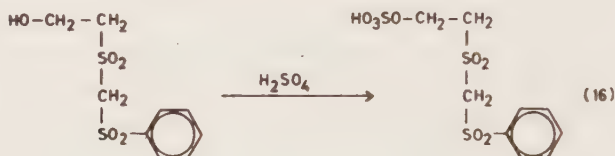
Die Darstellung von S-Vinylmethylenendisulfonen ^{26) 27)} ist prinzipiell nach 3 Methoden möglich. Analog den Darstellungsverfahren der Vinylmonosulfone kann man S-Vinylmethylenendisulfone entweder durch Oxydation von Formaldehyd-S-vinylmercaptalen (12), durch Eliminierung von HX (13) ($X = \text{Cl}, \text{OH}, \text{SO}_4$) aus β -substituierten Äthylmethylenendisulfonen oder zusätzlich durch Umsetzung von Vinylsulfonsäurechlorid mit Methylalkylsulfonyl-anionen (14) synthetisieren.



Von diesen 3 Wegen wurde in dieser Arbeit hauptsächlich die selektive Oxydation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale zur Darstellung der S-Vinylmethylenendisulfone verwandt (12). Als selektives Oxydationsmittel diente sowohl die von Böhme ⁹⁾ vorgeschlagene Phthalmonopersäure als auch eine Mischung von Wasserstoffperoxid und Acetanhydrid. Die entsprechenden Formaldehyd-S-vinylmercaptale sind aus den β -Hydroxyäthyl-formaldehydmercaptalen leicht darstellbar ²⁸⁾ (15).



Im Falle des Vinylphenyl-methylendisulfons (XIII) konnte außerdem die Vinylverbindung durch Eliminierung des Sulfations aus dem Schwefelsäureester des β -Hydroxyäthylphenylmethylendisulfons dargestellt werden (16) (17).



Das monomere Disulfon ist jedoch nur isolierbar, wenn in acetatgepufferter Lösung gearbeitet wird. Im Gegensatz zur Synthese der Vinylmonosulfone nach J. Heyna ⁷⁾ im alkalischen Medium konnten bei pH-Werten >7 nur polymere Produkte isoliert werden. Dies ist bereits ein erster Hinweis auf die Reaktionsfähigkeit der Vinylmethylendisulfone im alkalischen Medium.

Die 4 dargestellten Monomeren sind feste, gut kristallisierende, im Hochvakuum sublimierbare Verbindungen. Einige ihrer Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1: Ausbeuten, Schmelzpunkte und charakteristische IR-Banden von S-Vinylmethylenedisulfonen; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}$

R	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C_6H_5	$\text{CH}=\text{CH}_2$
Nr.	XI	XII	XIII	XIV
Ausbeute	40,0 %	10,5 %	60,1 %	37,6 %
Schmp.	87-88°C	97-98°C	102-104°C	72-74°C
$\nu_{\text{C}=\text{C}} [\text{cm}^{-1}]$	1613	1610	1610	1605
$\nu_{\text{SO}_2} [\text{cm}^{-1}]$	1323/1302	1321/1311	1326/1312	1312
$\nu_{\text{SO}_2} [\text{cm}^{-1}]$	1124	1147/1130	1163/1153	1149

Die chemischen Verschiebungen (τ) bzw. die Kopplungskonstanten (J) der Methylen- und Vinylprotonen werden in Tab. 2 und Tab. 3 mit den entsprechenden Werten gesättigter Disulfonverbindungen verglichen, die als Modellsubstanzen dargestellt und gemessen wurden. ⁺⁾

⁺⁾ Herrn Professor Dr. K. Dimroth, dem Direktor des Chemischen Institutes der Universität Marburg und Herrn Dr. F. Bär möchte ich für die Aufnahme der NMR - Spektren danken.

Tab. 2 Chemische Verschiebung (τ) der aktiven Methylengruppen von Methylendisulfonen und Vergleichssubstanzen.
(in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 60 Mc, TMS als innerer Standard.)

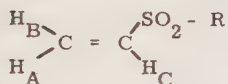


R	R'	τ_{CH_2}
C_6H_5	$\text{Br-CH}_2\text{-CH-Br}$	3,51
C_6H_5	C_6H_5	4,05
C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{CH-}$	4,30
C_6H_5	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	4,38
C_6H_5	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$	4,42
C_6H_5	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	4,46
$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{iso-C}_3\text{H}_7$	4,55
$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$	4,59
$\text{O}_2\text{N-CH}_2\text{-NO}_2$		3,90 ^{a)}
$\text{Cl-CH}_2\text{-Cl}$		4,67 ^{a)}

a) H. Suhr, Anwendung der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin (1965)

Tab. 3 Chemische Verschiebung (τ) und Kopplungskonstanten (J) der Vinylgruppe von Vinylmethylenedisulfonen und Vinylphenylsulfon.

(in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 60 Mc, TMS als innerer Standard.)



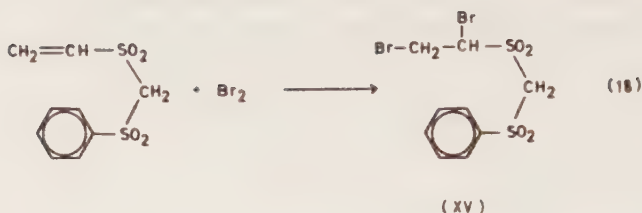
R	τ_A	τ_B	τ_C	$J_{BC}^{a)}$	$J_{AC}^{a)}$	$\alpha^{b)}$
C_6H_5	3,73	3,56	2,77	16,5	10,0	0,34
$-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	3,64	3,68	2,91	17,0	9,5	0,37
$-\text{CH}_2-\text{SO}_2-i-\text{C}_3\text{H}_7$	3,54	3,56	2,81	17,3	9,2	0,38
$-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$	3,64	3,68	2,95	17,0	8,9	0,39

a) direkt dem Spektrum entnommen, J_{AB} nicht meßbar.

b) $\alpha = \frac{J_{BC}}{v_B - v_C}$ der Wert wurde von W. Brügel ²⁹⁾ zur Charakterisierung von Vinylsystemen empirisch ermittelt. Es werden hierbei negativierte Doppelbindungen durch niedrige, positivierte Doppelbindungen durch hohe α - Werte charakterisiert.

3.1.2. Reaktionen von S-Vinylmethylenedisulfonen

Durch das Vorliegen von 2 reaktionsfähigen Zentren, nämlich der Vinylgruppe und der Methylengruppe, sind selektive Reaktionen der Vinylmethylenedisulfone erschwert. So erhält man z.B. bei der normalerweise bei Methylendisulfonen leicht ablaufenden Substitutionsreaktion mit Brom in Methanol ausschließlich das Addukt an die Doppelbindung (18).



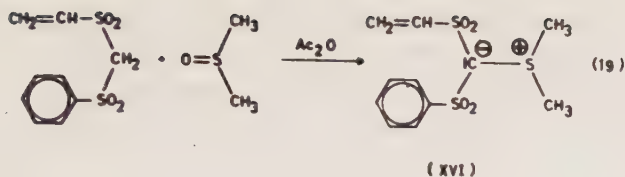
Ebenso sind zahlreiche unter alkalischen Bedingungen ablaufende Kondensationsreaktionen der aktiven Methylengruppe nicht möglich, da bereits unter schwach basischen Bedingungen Polyreaktionen mit der Doppelbindung eintreten (vergl. 3.2 2.)

Im Gegensatz dazu verläuft die Kondensation der S-Vinylmethylen-disulfone mit Dimethylsulfoxid selektiv und führt zur neuen Klasse der ungesättigten, polymerisationsfähigen Ylide, von denen im folgenden Abschnitt das Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid (XVI) beschrieben werden soll.

3.1 2.1 Darstellung von Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid.

Die Kondensation von Vinylphenylmethylen-disulfon (XIII) und Dimethylsulfoxid war mit Acetanhydrid als Kondensationsmittel in Ausbeuten von ca. 30 % durchführbar.

Das reine Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid ³⁰⁾ (XVI) ist eine weiße, kristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von 133,5 - 134,5 °C. Die Elementaranalyse und die höchste Masse (306) nach dem Massenspektrum beweisen die Zusammensetzung und das Molekulargewicht von (XVI).

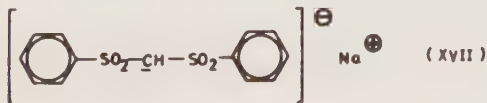


Im Gegensatz zu der Fülle intensiv untersuchter Ylide sind Disulfonylmethylide bisher kaum bearbeitet worden. Außer der vorliegenden Verbindung wurde - wie bereits in der Einleitung erwähnt - lediglich das entsprechende Bis-(phenylsulfonyl)-methylid^{23) 24)} dargestellt.

Nicht zuletzt auf Grund der schlechten Löslichkeit dieses Ylids ist über die Mesomeriemöglichkeit in Disulfonyl-methyliden bisher nichts bekannt. Es war daher von Interesse, durch spektroskopische Untersuchung des Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylids zu ermitteln, in wie weit Disulfonyl-methylide überwiegend in der Ylid- oder Ylen-Form vorliegen.

3.1. 2.2. Spektroskopische Untersuchung des Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylids.

Beim Vergleich der spektralen Daten (UV, IR, NMR) des ungesättigten Sulfonium-Ylids (XVI) mit denen von Vinylphenylmethylenedisulfon (XIII) und des Bis-(phenylsulfonyl)-methan-Anions³¹⁾ (XVII) treten charakteristische Änderungen auf, die im folgenden diskutiert werden sollen.



Im UV-Spektrum von der Ausgangsverbindung (XIII) zeigt der Phenylkern eine charakteristische Feinstruktur bei $\lambda_{\max} = 261 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_{\max} = 2,93$), $\lambda_{\max} = 267 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_{\max} = 3,09$) und $\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_{\max} = 3,02$), die auf eine nur geringe Konjugation des Phenylkerns mit der SO_2 -Gruppe hinweist (Kurve 1).

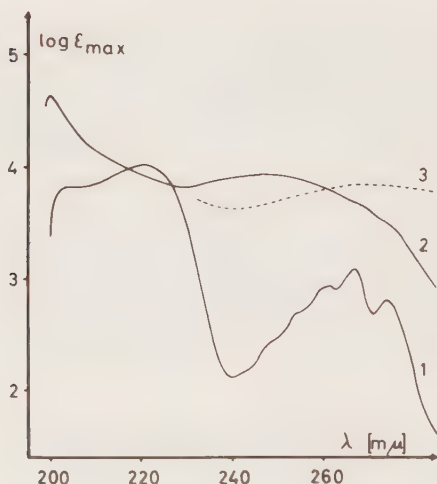
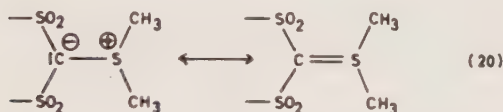


Abb. 1 UV-Absorptionsspektren von Vinylphenylmethylenedisulfon (1), Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid (2) und Natrium-bis-(phenylsulfonyl)-methan (3) in 95 %igem Äthanol.

Im Spektrum des Bis-phenylsulfonyl-methan-anions (XVII) ist die Konjugation des freien Elektronenpaares über die SO_2 -Gruppe mit dem Phenylkern so ausgeprägt, daß nur eine breite Bande bei $\lambda_{\max} = 267 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_{\max} = 3,85$) ohne Feinstruktur auftritt (Kurve 3).

Das UV-Spektrum des Ylids (XVI) ist dem des Methylen-disulfonanions sehr ähnlich (Kurve 2), was auf ähnliche Mesomerieverhältnisse und damit auf ein Überwiegen der Ylidstruktur hinweist. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums beim Ylid (XVI) nach der kürzeren Wellenlänge von $\lambda_{\max} = 348 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_{\max} = 3,93$) ist vermutlich auf eine zusätzliche Stabilisierung des Ylidanions über den Sulfonium-Schwefel zurückzuführen. Danach muß nach dem UV-Spektrum neben der ausgeprägten Mesomerie des Anions über die Phenylsulfonylgruppe auch noch ein gewisser Mesomeriebeitrag einer Ylen-Struktur (20) angenommen werden.



Durch die Stabilisierungsmöglichkeit des Carbanions über die SO_2 -Gruppen werden die S-O-Valenzschwingungs-Frequenzen im IR-Spektrum des Sulfonium-Ylids im Vergleich zur Ausgangsverbindung (XIII) zu kleineren Wellenzahlen verschoben (Tab. 4). Diese Verschiebung, die auf einem größeren Einfachbindungsanteil der S-O-Bindung beruht ¹¹⁾, ist ein weiterer Beweis für eine Stabilisierung des Anions über die SO_2 -Gruppe (21).

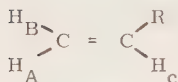


Tab. 4 SO₂-Valenzschwingungs-Frequenzen im IR-Spektrum von Vinylphenyl-methylenedisulfon (1), Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid (2) und Dimethylsulfonium-bis-(phenylsulfonyl)-methylid (3).

Nr.	SO ₂ -Frequenzen [cm ⁻¹]	
	ν_{as}	$\nu_{sym.}$
1	1326/1312	1163/1153
2	1305/1285	1140/1122
3	1297/1274	1143/1131

Durch diese Mesomeriemöglichkeit nach Gl. (21) wird die elektronenziehende Wirkung der SO₂-Gruppen auf die Vinylgruppe und den Phenylkern abgeschwächt. Das läßt sich durch das NMR-Spektrum experimentell bestätigen. Die Signale der entsprechenden Protonen des Ylids liegen bei größeren α -Werten als die des Vinylphenyl-methylenedisulfons (XIII) (Tab. 5).

Tab. 5 Chemische Verschiebungen (τ) und Kopplungskonstanten (J) von Vinylphenylmethylenedisulfon (1) und Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid (2) (in (CD₃)₂SO, 60 Mc, TMS als innerer Standard).

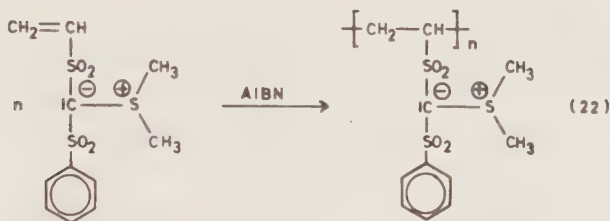


Nr.	τ_A	τ_B	τ_C	J_{AC}	J_{BC}	$\tau_{C_6H_5}$	τ_{CH_3}	$\alpha^a)$
1	3,64	3,68	2,91	9,5	17,0	2,1	-	0,37
2	4,23	4,03	3,07	9,8	16,3	2,3	7,07	0,28

a)
$$\alpha = \frac{J_{BC}}{\nu_B - \nu_C} \quad (26)$$

3.1.2.3. Polymerisation von Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid.

Aus den spektroskopischen Messungen ergab sich, daß die Vinyl-doppelbindung des ungesättigten Ylids (XVI) weniger polarisiert ist als die der Ausgangsverbindung (XIII) (Vergl. Tab. 5). Auf Grund dieser Tatsache war zu erwarten, daß das Ylid radikalisch relativ gut polymerisiert werden kann. Dies konnte experimentell durch Polymerisationsversuche in Dioxan- und DMF-Lösung mit Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Initiator bestätigt werden (22).



Das Monomere (XVI) läßt sich außerdem mit Styrol oder Vinylacetat in entsprechende Copolymere einbauen.

Quantitative Unterschiede des Polymerisationsverhaltens von (XVI) und (XIII) sowie Synthesen von weiteren ungesättigten Sulfonyl- und Acyl-Yliden werden zur Zeit in Zusammenarbeit mit R. Wilhelms durchgeführt und sollen daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter beschrieben werden ^{32) 33)}.

3. 2. Polymerisation von S-Vinylmethyendisulfonen

Die in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen S-Vinylmethyendisulfone konnten mit radikalischen und mit anionischen Initiatoren polymerisiert werden.

3. 2. 1. Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation der S-Vinylmethyendisulfone mit AIBN wurde sowohl in der Schmelze als auch in Lösung durchgeführt. Durch kontinuierliches Aufheizen von Vinylphenylmethyendisulfon (XIII) im Kalorimeter bis ca. 5°C über den Schmelzpunkt wurde gezeigt, daß (XIII) rein thermisch in der Schmelze nicht polymerisiert. Außer der Schmelzwärme bei 105°C trat innerhalb von 12 Std. bei 110°C keine weitere Wärmetönung auf.

Zur Polymerisation in Lösung wurden 0,609 molare Lösungen in Dioxan und 1 molare Lösungen in DMF dargestellt. Die Reaktion wurde dilatometrisch verfolgt.

Diese Methode beruht auf der Volumenkontraktion, die durch die Dichtedifferenz zwischen Monomeren und Polymeren (10 - 25 %) während der Polymerisation auftritt. Sie ist dem Umsatz proportional und erfahrungsgemäß unabhängig vom Molekulargewicht und der Feinstruktur der entstehenden Polymeren. Die Messungen wurden in einem modifizierten Dilatometer nach Schulz, Henrici und Olive ³⁴⁾ durchgeführt.

In Abb. 2 werden die für Vinylphenyl-methyendisulfon (XIII) und Styrol als Vergleichssubstanz gemessenen Zeit/Umsatzkurven wiedergegeben.

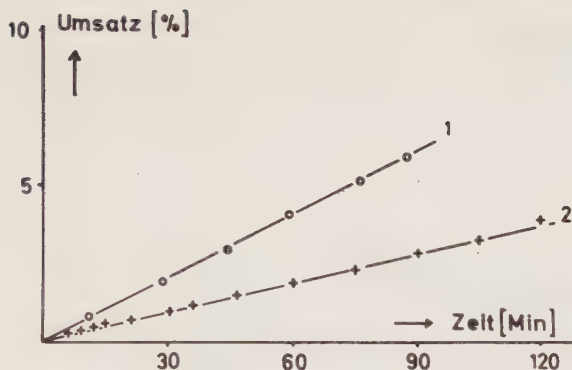


Abb. 2 Radikalische Polymerisation von Vinylphenyl-methylen-disulfon (Kurve 1) und Styrol (Kurve 2) in Dioxan (0,609 molar). 2 Mol % AIBN; $60^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Aus der Steigung der Kurven ergeben sich für die beiden Monomeren die folgenden Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten V_p .

Vinylphenyl-methylendisulfon:
$$V_p = 0,68 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{l} \cdot \text{sec.}}$$

Styrol:
$$V_p = 0,31 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Mol}}{\text{l} \cdot \text{sec.}}$$

Ein Vergleich der Kontraktions-Zeit-Kurven von Vinylphenyl-methylen-disulfon und Vinylphenylsulfon zeigt, daß beide Verbindungsklassen sich in der radikalischen Polymerisationsfähigkeit nicht prinzipiell unterscheiden (Abb. 3).

Die η_{sp}/c -Werte der erhaltenen Polymeren (z.B. für das Polymere von XI): 0,037 (100 ml/g) für $c = 122,0 \text{ mg}/10 \text{ ml}$) weisen auf sehr niedrige Molekulargewichte hin. Diese kann man auf eine mit hoher Geschwindigkeit ablaufende Abbruchreaktion zurückführen.

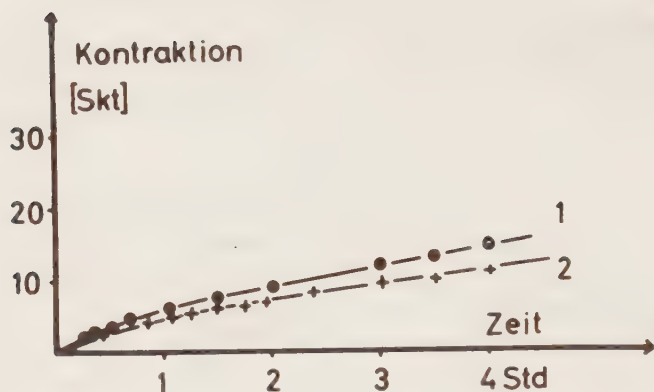
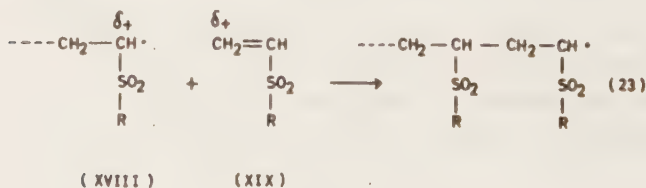


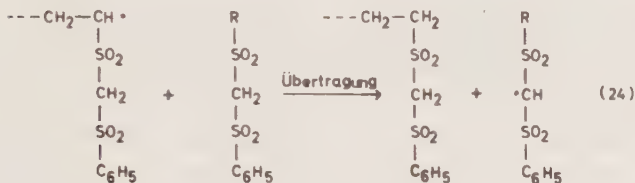
Abb. 3 Radikalische Polymerisation von Vinylphenyl-methylen-disulfon (Kurve 1) und Vinylphenylsulfon (Kurve 2) in DMF (1 molar). 0,5 Mol % AIBN; $60^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$

Die hohe Abbruchgeschwindigkeit kann einmal durch die schlechte Stabilisierungsmöglichkeit des wachsenden Radikals über die SO_2 -Gruppe zustandekommen. Da weiterhin der Angriff dieses "positivierten" reaktionsfähigen Radikals (XVIII) an das ebenfalls "positivierte" β -C-Atom der Vinylsulfonyl-Doppelbindung (XIX) nur relativ schwer erfolgen kann (23) (vergl. auch Prinzip der alternierenden Copolymerisation),^{35) 36)} erhält man allgemein bei der radikalischen Polymerisation von Vinylsulfonverbindungen durch die erhöhte Rekombination der wachsenden Kettenenden nur niedrige Molekulargewichte.



Bei den Vinylmethylen-disulfonen kommt noch hinzu, daß durch eine mögliche Übertragungsreaktion mit der aktiven Methylengruppe ein vorzeitiger Kettenabbruch erfolgen kann. Für Äthylphenylmethylen-disulfon (XX) als gesättigte Modellverbindung wurde z.B. „mit Styrol bei 60° C in Dioxan eine Übertragungskonstante von

$$K_{\ddot{u}} = k_{\ddot{u}}/k_w = 58 \cdot 10^{-5} \text{ ermittelt. } (K_{\ddot{u}} \text{ von } CCl_4 = 900 \cdot 10^{-5}) \quad (24)$$

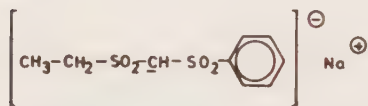


Bei der Polymerisation in DMF tritt neben der Übertragungsreaktion nach Gl. (24) noch eine weitere Übertragungsreaktion mit dem Lösungsmittel auf. Sie führt zu Formamid-Endgruppen, die IR-spektroskopisch nachweisbar sind ($\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$) (vergl. Abb. 6).

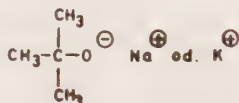
3.2.2. Anionische Polymerisation

Bei der Darstellung der Monomeren zeigte sich bereits, daß bei den S-Vinylmethylen-disulfonen eine anionisch initiierte Reaktion sehr leicht stattfindet. Schon geringe Mengen von OH^- - Ionen genügen, um eine Polyreaktion auszulösen. -

Die anionische Polymerisation der beschriebenen Monomeren wurde ebenfalls in Dioxan- und DMF-Lösung durchgeführt. Als Initiatoren wurden besonders Na- und K-tert. butylat (XXII) sowie das Natrium-äthylphenyl-methylenedisulfon (XXI) als Modell für die während der Reaktion durch Übertragung entstehenden Anionen verwendet.

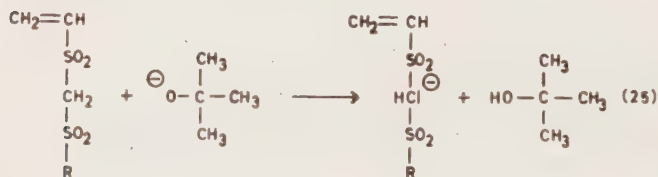


(XXI)



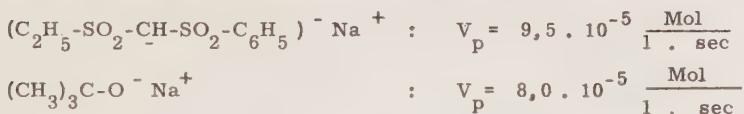
(XXII)

Die wesentlich größere Basizität des tert.-Butylatians ($\text{pK}_t, \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \approx 24$) im Vergleich zu dem Methylenedisulfonanion ($\text{pK}_{\text{SO}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2} \approx 14$) bedingt, daß bei der Initiierung mit Kalium- oder Natrium-tert. butylat der erste Reaktionsschritt wahrscheinlich in einer Salzbildung an der aktiven Methylengruppe des Monomeren bestehen dürfte (25), so daß auch in diesem Fall der eigentliche Initiator das Methylenedisulfonanion ist.



Hierfür spricht z.B. der nur geringe Unterschied in der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von Vinylphenylmethylenedisulfon

bei der Initiierung mit Na-tert. butylat und mit Na-äthylphenylmethylen-
disulfon (0,609 molare Lösung in Dioxan, 0,25 Mol % Initiator,
25° C + 0,05° C):



Die anionische Polyreaktion der Vinylmethylenendisulfone verläuft
wesentlich schneller als die radikalische Polymerisation (Abb. 4,
Kurve 1 u. 2). Außerdem zeigen Dilatometermessungen an
Vinylphenylsulfon (XXIII) als Modellsubstanz eines Vinylsulfons
ohne aktive Methylengruppe, daß Vinylmonosulfone unter den
gleichen Reaktionsbedingungen wie Vinylmethylenendisulfone ver-
gleichsweise sehr langsam polymerisieren (Abb. 4, Kurve 3).

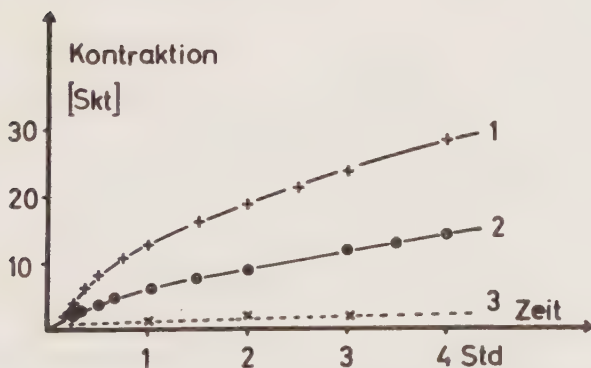
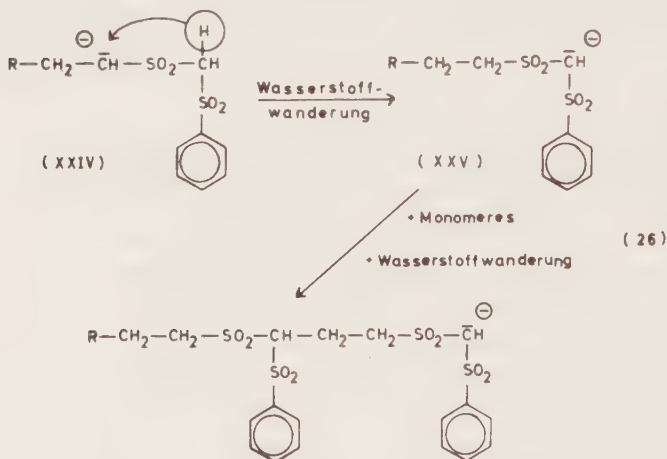


Abb. 4: Anionische und radikalische Polymerisation (1 molare
Lösung in DMF) von Vinylphenylmethylenendisulfon
(Kurve 1: 0,5 Mol % K-tert. butylat, 25° C + 0,05° C,
Kurve 2: 0,5 Mol % AIBN, 60° C + 0,05° C) und Vinylphenyl-
sulfon
Kurve 3: 0,5 Mol % K-tert. butylat, 25° C + 0,05° C)

Danach muß man annehmen, daß die hohe Neigung zu einer Polyreaktion bei den S-Vinylmethylenedisulfonen auf der Möglichkeit einer Polyaddition mit Wasserstoffwanderung beruht (26).



Nach der Addition des Initiatoranions R^- an die Vinylsulfonyl-Doppelbindung bildet sich unter Protonenwanderung aus dem substituierten Methylsulfonylanion (XXIV) das stabilere Methylendisulfonanion (XXV). Dieses Anion (XXV) addiert wiederum an die Doppelbindung unter Weiterführung der Polyreaktion. Da bei dieser Polyreaktion nicht vernetzte, lösliche Polymere entstehen, muß die Wasserstoffwanderung weitgehend intramolekular erfolgen, was außerdem durch die noch zu beschreibenden massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigt wird.

Diese Protonenwanderung sollte um so leichter ablaufen, je acider die aktive Methylengruppe ist. Aus Kupplungsreaktionen²¹⁾ und Kernresonanzmessungen (Tab. 2) ist bekannt, daß die Methylenprotonen in phenylsubstituierten Methylendisulfonen acider sind als in

äthylsubstituierten. Danach sollte die Polyaddition bei Vinyläthylmethylenedisulfon (XI) etwas langsamer verlaufen als die bei Vinylphenylmethylenedisulfon (XIII). Ein dilatometrischer Vergleich der beiden Polyreaktionen bestätigt diese Überlegung. (Abb. 5)

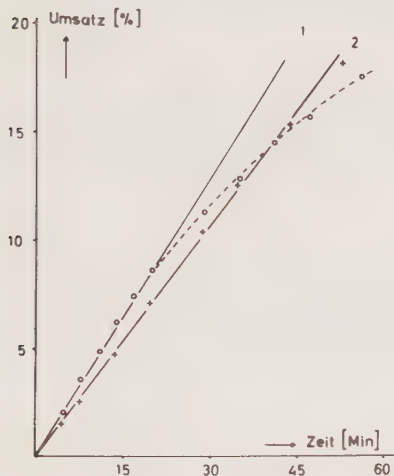
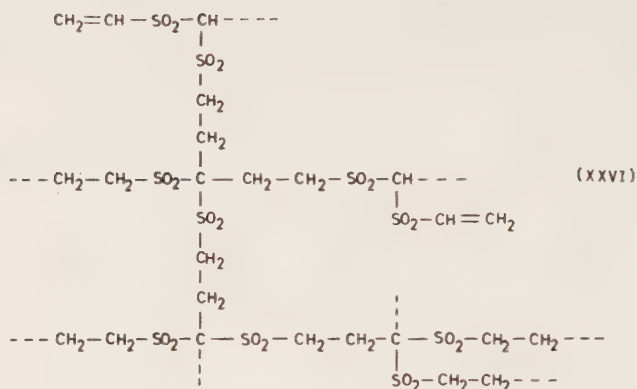
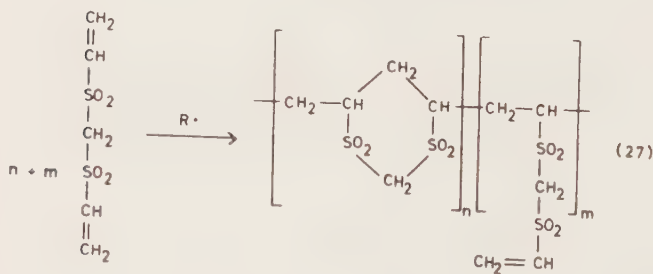


Abb. 5: Anionische Polyreaktion von Vinylmethylenedisulfonen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}$)
 Kurve 1 : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$
 Kurve 2 : $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, 0,609 molare Lösung der Monomeren in Dioxan, 0,25 Mol % K-t.butylat, $25^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Das Divinylmethylenedisulfon (XIV) wurde ebenfalls mit K-tert.butylat in Dioxan polymerisiert. Das gebildete Polymere fällt ca. 15 min nach Reaktionsbeginn aus. Das isolierte Polymerisat ist vollkommen unlöslich, was auf ein vernetztes Produkt hindeutet. Unter der Annahme einer Polyaddition, die teilweise an beiden Vinylgruppen abläuft, kommt dem Polymeren etwa folgende Struktur (XXVI) zu.



Bei radikalischer Initiierung von Divinylmethylenedisulfon ist im Gegensatz dazu eine partielle Cyclopolymerisation ^{58) 59) 60)} unter Ausbildung eines Polymeren mit Ring-Kettenstruktur (XXVII) (27) möglich.

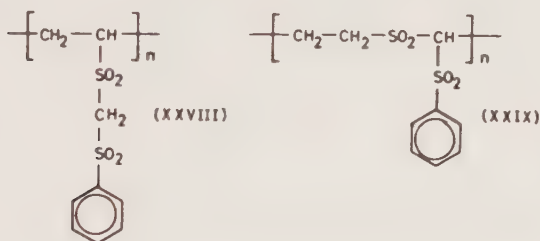


(XXVII)

3.2. 3. Vergleich der Struktur von radikalisch und anionisch dargestelltem Poly-S-vinylphenylmethylenedisulfon.

Nach den bisherigen Untersuchungen über die radikalische und anionische Polymerisationsfähigkeit von S-Vinylmethylenedisulfonen findet bei radikalischer Initiierung eine Vinylpolymerisation mit einer geringen Übertragungsreaktion statt. Bei anionischer Initiierung ist die Polyreaktion im Sinne einer Wasserstoffübertragungs-Polyaddition zu formulieren.

Danach sollte das radikalische Polymerisat von Vinylphenylmethylenedisulfon vornehmlich die Struktur (XXVIII) und das anionische hauptsächlich die Struktur (XXIX) besitzen.



Zur Charakterisierung dieser beiden Polymerstrukturen wurden unter vergleichbaren Bedingungen radikalische und anionische Polymerisate dargestellt. Je 5 g Vinylphenylmethylenedisulfon wurden in DMF mit 0,5 Mol % AIBN bei 60° C bzw. mit K-tert.butylat bei 0° C polymerisiert.

Die erhaltenen Polymeren unterscheiden sich im Erweichungsbereich und geringfügig in der Grenzviskosität $[\eta]$ (Tab. 6).

Tab. 6: Erweichungsbereich und Grenzviskosität $[\eta]$ von Polyvinylphenylmethylenedisulfon bei Initiierung mit AIBN und K.-tert.butylat.

Initiator	Umsatz	Erw.-Ber.	$[\eta]$
AIBN	100 %	80-120° C	0,034 $\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}}$
K-t.butylat	100 %	155-160° C	0,037 $\frac{100 \text{ ml}}{\text{g}}$

Aus den IR-Spektren der beiden Polymeren ist keine für den Strukturunterschied charakteristische Differenz zu entnehmen (Abb.6).

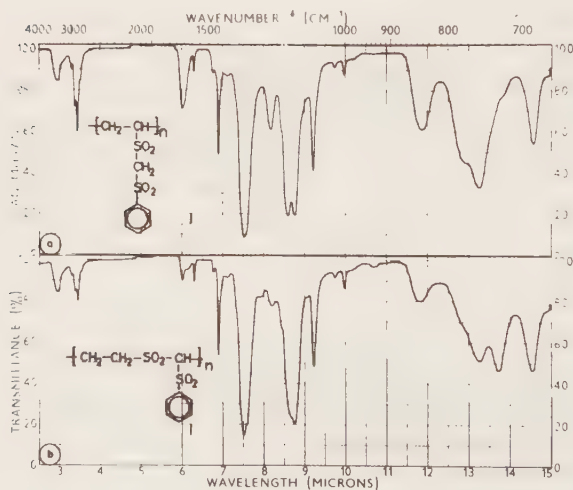


Abb. 6: IR-Spektren von radikalisch (a) und anionisch (b) dargestellten Poly-S-vinylphenylmethylenedisulfon.

Im nachfolgenden Kapitel soll gezeigt werden, daß es jedoch mit Hilfe der Massenspektroskopie möglich ist, eindeutige Aussagen über die Struktur der radikalisch und anionisch dargestellten Polyvinylphenyl-methylendisulfone zu erhalten und damit die angenommenen Strukturen zu bestätigen.

3.3. Massenspektrometrische Untersuchungen an niedermolekularen und hochmolekularen Methylendisulfonen.

Die Untersuchung von Polymeren im Massenspektrometer unterscheidet sich wesentlich von der niedermolekularen organischen Stoffe.

Polymere Substanzen müssen im Gegensatz zu den niedermolekularen Stoffen vor der Ionisation im Massenspektrometer einer Pyrolyse unterworfen werden. Nicht zuletzt auf Grund dieser Tatsache steht man massenspektrometrischen Untersuchungen an makromolekularen Verbindungen sehr skeptisch gegenüber. Dementsprechend ist diese Methode bisher nur vereinzelt zur Strukturbestimmung von Polymeren angewandt worden ^{38) 39)}. Die Pyrolyse kann jedoch in vielen Fällen unter relativ milden Bedingungen direkt in der Ionisationskammer durchgeführt werden, und es sollte möglich sein, aus der massenspektrometrischen Untersuchung der Pyrolyseprodukte Rückschlüsse auf die Struktur der Polymeren zu ziehen. Dies soll im vorliegenden Fall an Hand der radikalisch und anionisch dargestellten Poly-S-vinyl-S-phenyl-methylendisulfone (XXVIII) (XXIX) demonstriert werden.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, sind jedoch auch niedermolekulare Sulfonverbindungen nur wenig untersucht worden. So liegen z.B. von den Methylendisulfonen bisher noch keine Arbeiten vor, während von den Monosulfonen bisher fast ausschließlich die Spektren von substituierten Diphenylsulfonen ⁴⁰⁾ diskutiert wurden.

Es sollen daher im folgenden Abschnitt die massenspektrometrischen Untersuchungen ⁴⁾ an niedermolekularen und makromolekularen Methylendisulfonen ausführlich beschrieben und vergleichend diskutiert werden. ⁴¹⁾

3.3. 1. Phenyl-methylendisulfone

S-Phenyl-S²-alkyl-methylendisulfone und Bis-(phenylsulfonyl)-methan zerfallen im Massenspektrometer in einige charakteristische Massen, die in Tab. 7 mit den ihnen zugeordneten Bruchstücken aufgeführt sind (vergl. Abb. 7 bis Abb. 10).



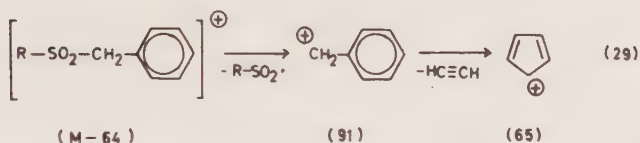
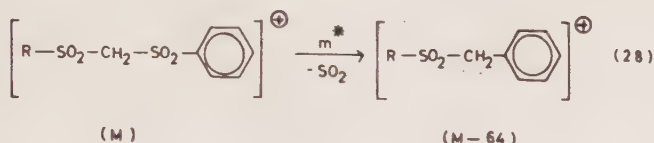
Tab. 7: Charakteristische Spaltstücke von Phenyl-methylendisulfonen im Massenspektrometer

$\frac{m}{e}$	Bruchstück	$\frac{m}{e}$	Bruchstück
M - 64	$[M - SO_2]^+$	77	
156	CH_3-SO_2- 	65	
141	SO_2- 	63	CH_3-SO^+
125	$SO-$ 	51	
91	CH_2- 	39	

⁴⁾ Herrn Prof. Dr. Musso und Herrn Dr. U.J. Zahorszky danke ich für die Aufnahme der Massenspektren im Chemischen Institut der Universität Marburg.

Diese Bruchstückbildung kann man durch 2 Hauptzerfallsreaktionen erklären.

Der Verlust der Masse 64 (SO_2) als Neutralmolekül tritt nur bei Methylendisulfonen mit mindestens einer Ph-SO_2 -Gruppe auf (metastabiles Ion) (28).



Das entstehende Ion (M-64) kann durch weiteren Zerfall in die Massen 91 (Benzyl- od. Tropylium-Kation) und 65 (Cyclopentadienyl-Kation) übergehen (29).

Das Auftreten der anderen Bruchstücke kann durch das nachfolgende Formalschema veranschaulicht werden (30). Sie sind für phenyl-substituierte Methylendisulfone charakteristisch.

Abb. 7 bis Abb. 10 zeigen die Massenspektren von Äthyl-, Isopropyl-, 1,2-Dibromäthyl-phenylmethylendisulfon und Bis-(phenylsulfonyl)-methan, aus denen die vorliegenden Ergebnisse ermittelt wurden.

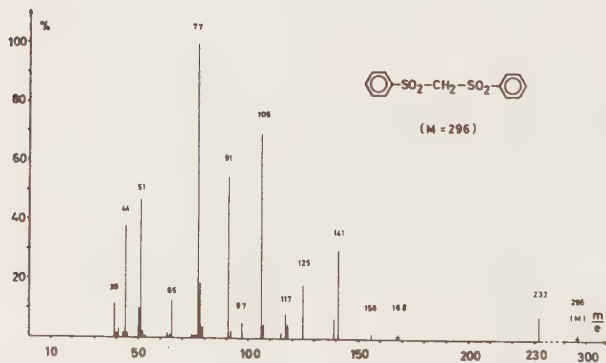
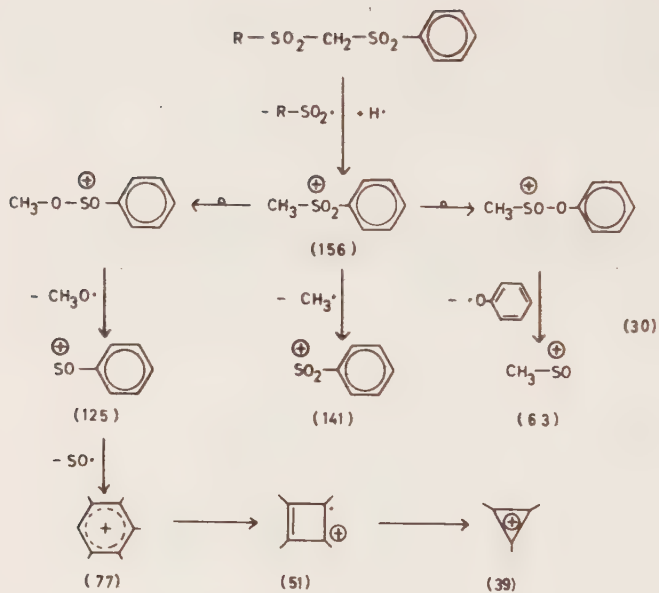


Abb. 7: Massenspektrum von Bis-(phenylsulfonyl)-methan

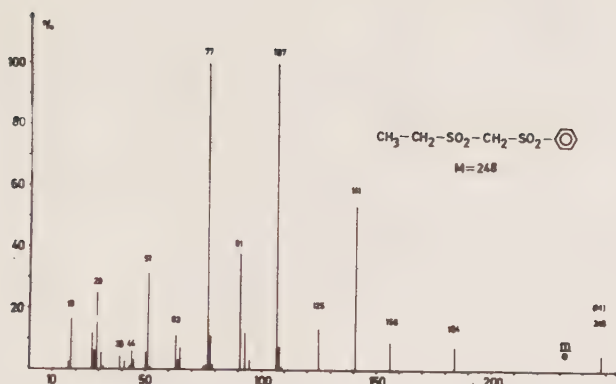


Abb. 8: Massenspektrum von Äthyl-phenyl-methylenedisulfon

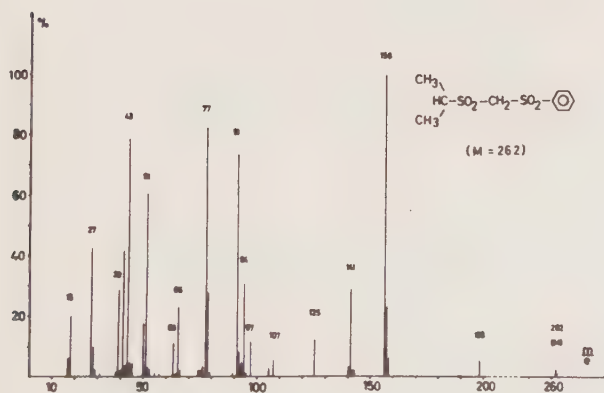


Abb. 9: Massenspektrum von Isopropyl-phenyl-methylenedisulfon

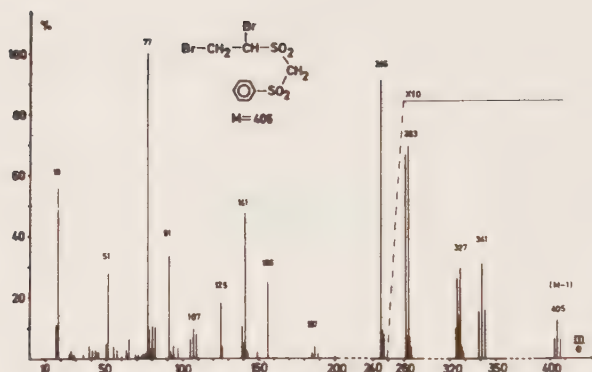


Abb. 10: Massenspektrum von 1,2 -Dibromäthyl-phenyl-methylen-disulfon

3.3. 2. Vinyl-methylenedisulfone

Im Gegensatz zu den aromatischen oder aliphatischen Methylen-disulfonen (XXX) treten bei Vinyl-phenyl- und Vinyl-äthyl-methylen-disulfon die Massen 64 und 48 mit hohen Intensitäten auf (Abb. 11). Sie scheinen charakteristisch für eine Vinylsulfonyl-Gruppe in Methylenedisulfonen zu sein und entsprechen der Bildung von SO_2^+ - und SO^+ - Kationen.

Eine Eliminierung von SO_2 als Neutalmolekül ($\text{M}-\text{SO}_2$) ähnlich den aromatischen und aromatisch/aliphatischen Derivaten ist bei Vinyl-methylenedisulfonen nicht zu beobachten.

Gl. (31) zeigt die Bildung der Bruchstücke 64 und 48. Das Bruchstück der Masse 105 (XXXI) tritt bei Vinylmethylenedisulfon im Massenspektrum nicht auf, während bei dem analogen Äthylphenylmethylen-disulfon der entsprechende Massenspeak von 107 mit hoher Intensität auftritt (vergl. Abb. 8)

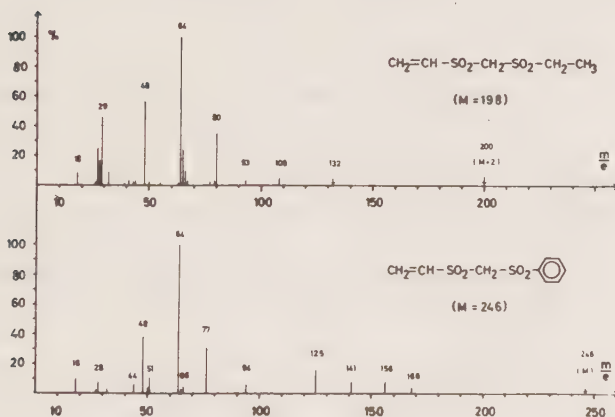
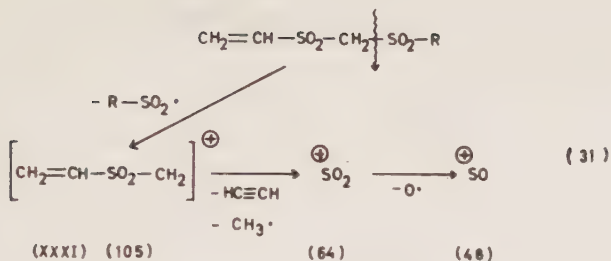


Abb. 11: Massenspektren von Vinyl-äthyl- und Vinyl-phenyl-methylenedisulfon

3.3. 3. Dimethylsulfonium-disulfonylemethylenid

Ein den aromatischen Monosulfonen⁴⁰⁾ sehr ähnliches Verhalten zeigen Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylenid (Abb. 12), Dimethylsulfonium-bis-(phenylsulfonyl)-methylenid (Abb. 13) und Vinylphenylmonosulfon (Abb. 14).

Bei allen drei Verbindungen besteht die Hauptreaktion im Massenspektrometer in einer Abspaltung des Phenylsulfoxyl-Kations ($C_6H_5 - SO^+$) der Masse 125 (32).

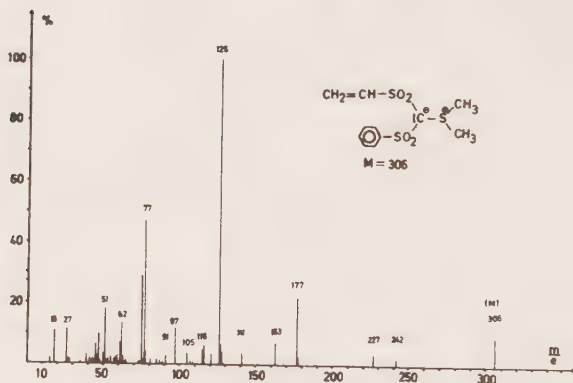


Abb. 12: Massenspektrum von Dimethylsulphonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid

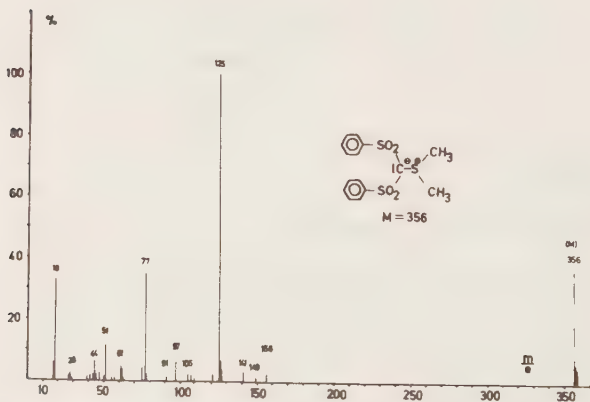


Abb. 13: Massenspektrum von Dimethylsulphonium-bis-(phenylsulfonyl)-methylid

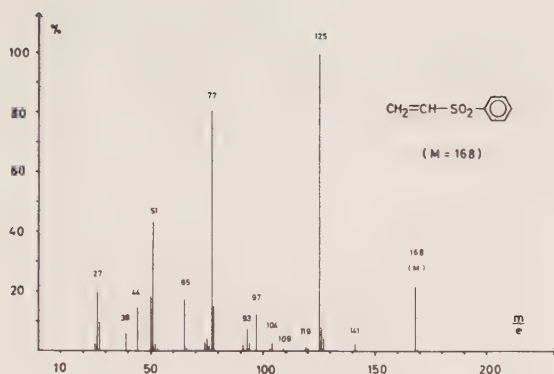
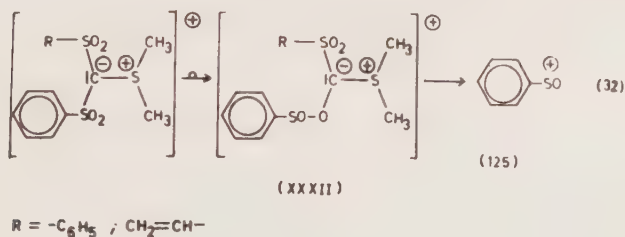


Abb. 14: Massenspektrum von Vinylphenylsulfon

Die Reaktion dürfte ähnlich den aromatischen Monosulfonen über eine Umlagerung zu dem entsprechenden Phenylsulfinssäureester (XXXII) verlaufen, der dann in das Phenylsulfoxyl-Kation zerfallen kann⁴⁰⁾.



3.3. 4. Polyvinylphenylmethylenedisulfone

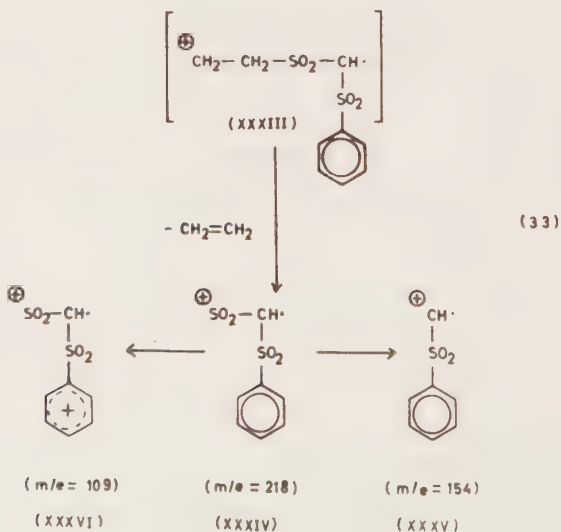
Die Pyrolyseprodukte (bei 400 - 500°C) der radikalisch und anionisch dargestellten Polyvinylphenyl-methylenedisulfone (XXVIII/XXIX), die sich auf Grund zweier verschiedener Polyreaktionsmechanismen in der Struktur voneinander unterscheiden sollten, wurden massen-

spektrometrisch untersucht.

Das Spektrum des radikalischen Polymerisates (Abb. 15) unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des Monomeren (Abb. 11) und der niedermolekularen Vergleichssubstanzen (Abb. 8, Abb. 9). Das Auftreten der Massen 64 und 48 deutet auf eine partielle Depolymerisation hin (vergl. Abschn. 3.3.2.).

Im Spektrum des anionischen Polymerisates treten jedoch mit den m/e -Werten 109, 154 und 218 drei neue charakteristische Bruchstücke mit zum Teil großen Intensitäten auf (Abb. 15). Diese Bruchstücke fehlen im Spektrum des radikalischen Polymerisates je nach den Meßbedingungen ganz oder sind nur mit Intensitäten unter 2 % vorhanden (Abb. 16).

Diese 3 Spaltstücke lassen sich leicht aus der in Abschnitt 3.2. 3. postulierten Struktur für das anionische Polymerisat (XXIX) ableiten (33).



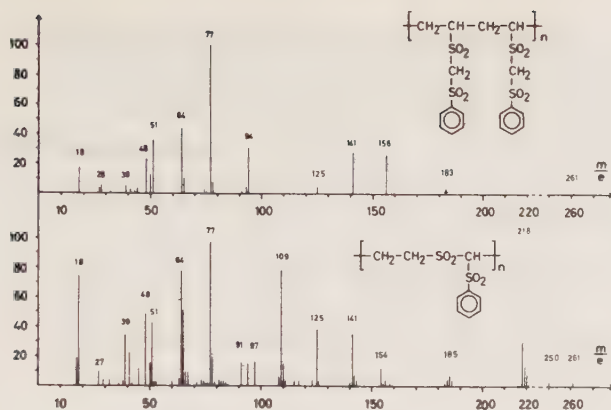


Abb. 15: Massenspektren von radikalisch (oben) und anionisch (unten) dargestelltem Poly-vinylphenyl-methylenedisulfon

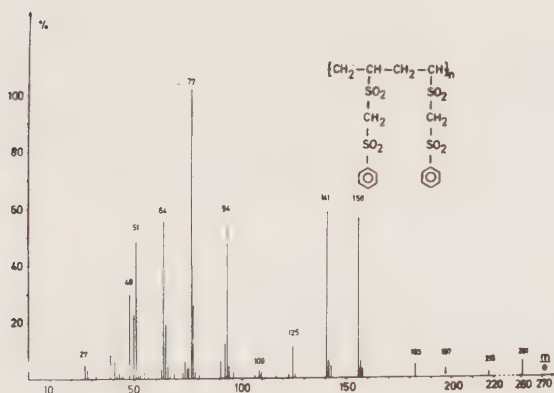
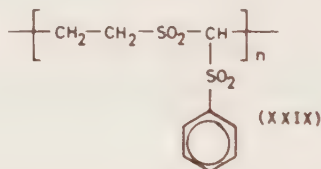


Abb. 16: Massenspektrum von radikalisch dargestelltem Poly-vinylphenyl-methylenedisulfon

Das aus den Pyrolyseprodukten primär entstehende Kation (XXXIII) ($m/e = 246$) tritt nicht auf, weil es unter Abspaltung von Äthylen in das Kation (XXXIV) der Masse 218 zerfallen kann. Hieraus bildet sich unter SO_2 -Eliminierung (metastabil bei 109) das Kation (XXXV). Der m/e -Wert 109 dürfte vermutlich dem 2-fach positiven Kation (XXXVI) zuzuordnen sein.

Damit konnte mit Hilfe der Massenspektrometrie bestätigt werden, daß die anionisch initiierte Polyreaktion von S-Vinylphenylmethylen-disulfon (XIII) über einen Wasserstoffwanderungs-Polyadditions-mechanismus fast ausschließlich zu einem Polymeren der Struktur (XXIX) führt.

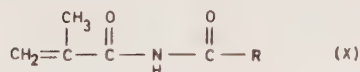
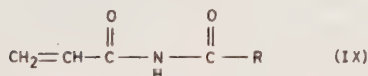
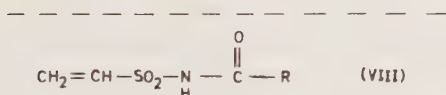
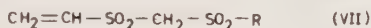


Das geringe Auftreten der Massen 109 und 218 im Spektrum des radikalischen Polymerisats (XXVIII) bestätigt, daß neben der Vinylpolymerisation in geringem Ausmaß auch eine Übertragungsreaktion (24) an der aktiven Methylengruppe stattfindet (Abb. 16). Dies stimmt mit den experimentell ermittelten Übertragungskonstanten des Äthylphenylmethylen-disulfons überein (Abschn. 3.2.1.)

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse erscheint es sinnvoll, die Frage einer detaillierten Strukturaufklärung z.B. Bestimmung von Verzweigungsgraden, Endgruppen und Comonomereinheiten mit Hilfe der Massenspektroskopie näher zu untersuchen.

3.4. Darstellung und Polymerisation von Vinylsulfonamid-, Acrylamid- und Methacrylamid-Derivaten.

In dem folgenden Teil der Arbeit sollen Wege zur Darstellung von NH-aciden Vinylsulfonyl- (VIII), Acryl- (IX) und Methacryl-
verbindungen (X) aufgezeigt werden. Diese Verbindungen sind
zwar formal den CH-aciden S-Vinylmethylenedisulfonen (VII) ähnlich,
zeigen aber eine Reihe von speziellen Reaktionsmöglichkeiten, die
besonders bei den Acrylamid-Derivaten diskutiert werden sollen.



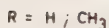
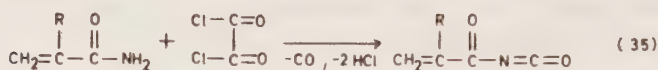
3.4. 1. Darstellung von Acryl- und Methacrylisocyanat

3.4. 1. 1. Darstellung und Charakterisierung von Methacryloxalsäure- imidchlorid.

Durch Umsetzung von Acryl- und Methacrylisocyanat mit Alkoholen
sollten ungesättigte Acyl-Urethane dargestellt werden (34).

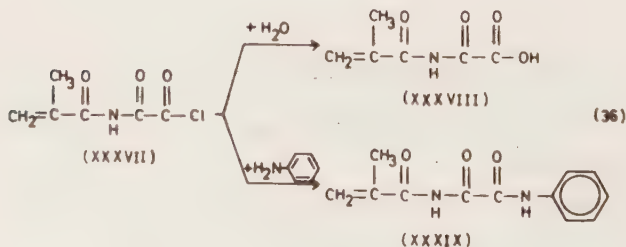


Dabei wurde zunächst versucht, die ungesättigten Acylisocyanate nach einer allgemeinen Darstellungsmethode durch Umsetzung der entsprechenden Amide mit Oxalylchlorid darzustellen (35) 42) 43).



Während bei gesättigten Amiden ($\text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-NH}_2$) die Reaktion glatt zu den gewünschten Isocyanaten führt, nimmt die Reaktion bei den ungesättigten Derivaten einen komplizierten Verlauf.

Bei der Umsetzung von Methacrylamid mit Oxalylchlorid in Methylenechlorid bei -40°C fällt nach Erwärmen auf $+40^\circ\text{C}$ im Laufe von ca. 2 Std. ein gelbliches kristallines Produkt aus, das nach Abziehen des Methylenechlorids isolierbar ist. Es reagiert leicht mit Wasser, Alkoholen und Aminen. Die Reaktionsprodukte mit Wasser (XXXVIII) und Anilin (XXXIX) wurden näher charakterisiert (36). Danach ergibt sich für das isolierte Produkt die Struktur des Methacryl-oxalsäureimidchlorids (XXXVII).



Die Schmelzpunkte, IR-, UV- und NMR-Daten der Verbindungen (XXXVIII) und (XXXIX) sind aus Tab. 10 und Tab. 11 zu entnehmen.

Da die Elementaranalyse für das Methacryloxalsäureimid (XXXVIII) nicht den berechneten Werten entsprach, konnten grundsätzliche Zweifel an der Struktur der Ausgangsverbindung (XXXVII) erst durch die richtige Elementaranalyse und durch massenspektrometrische Untersuchung des Anilinderivates (XXXIX) und Vergleich mit dem isomeren Methacrylbenzoylharnstoff (XLVI) beseitigt werden (Abb. 17).

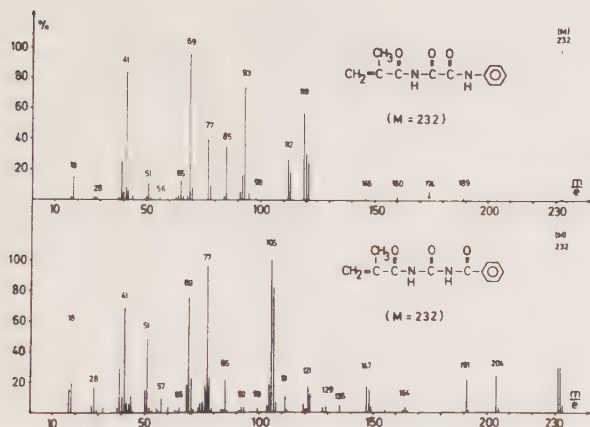
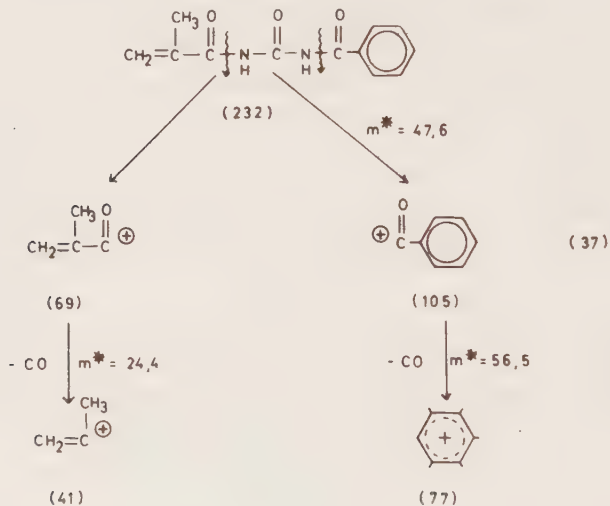


Abb. 17: Massenspektren von Methacryl-oxalsäureimid-anilid und Methacrylbenzoyl-harnstoff.

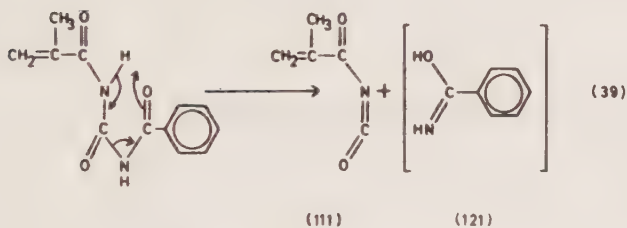
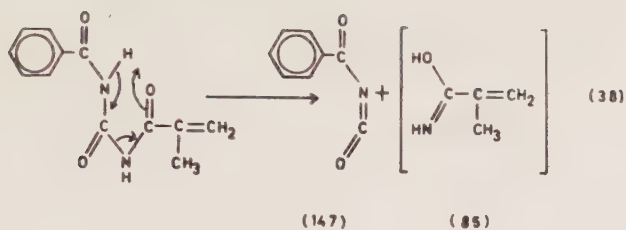
Bei beiden Verbindungen treten das Molekölion ($m/e = 232$), das Acrylkation ($m/e = 69$) und das Isopropenylkation ($m/e = 41$) mit großen Intensitäten auf. Die strukturbeweisenden Unterschiede in den beiden Spektren liegen in den m/e - Werten 93 (Anilin-Kation) und 119 (Phenylisocyanat - Kation) für das Oxalsäurederivat (XXXVII) und in dem m/e -Wert 105 (Benzoyl-Kation) für das Harnstoffderivat.

Die mögliche Entstehung der in dem Massenspektrum von Methacryl-benzoyl-harnstoff auftretenden Bruchstücke wird in den folgenden Gleichungen (37) bis (39) wiedergegeben.

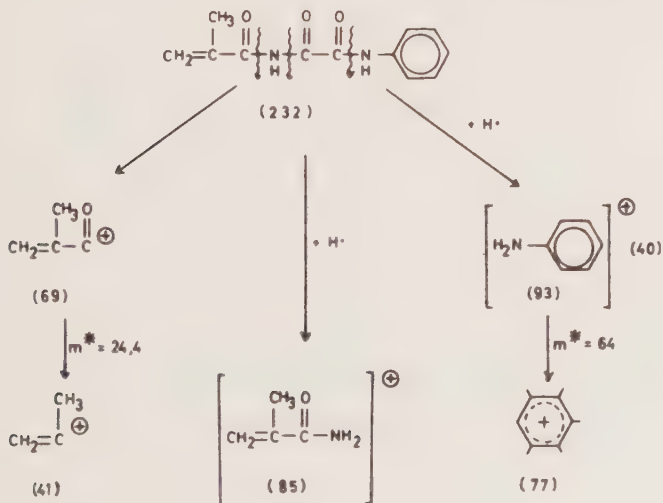


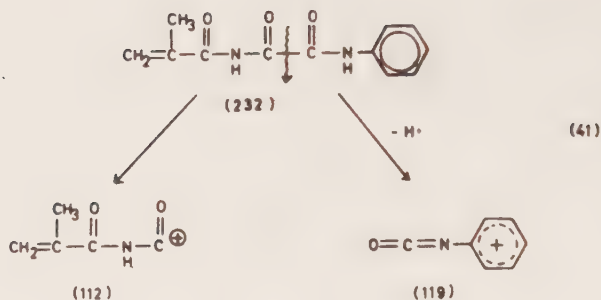
Die Massen 85, 147 und 111, 121 können z.B. durch 2 Mc - Lafferty-Umlagerungen gedeutet werden.

Die Spaltstücke 85 und 121 können auch durch Spaltungen an der mittleren CO-Gruppe und H-Einfang entstanden sein. Die Massen 204 und 191 entsprechen den Bruchstücken (M-CO) und M-CH₂= (CH₃)C).



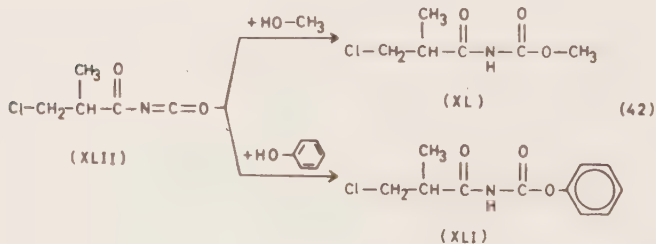
Für das Anilinderivat des Methacryloxsäureimidchlorids lassen sich die beiden folgenden Zerfallsgleichungen formulieren (40), (41).





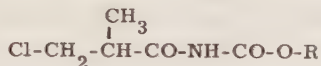
3.4.1.2. Pyrolyse von Methacryloxalsäureimidchlorid

Das Methacryloxalsäureimidchlorid (XXXVII) lässt sich bei 100°C leicht pyrolysieren. Isolierbar ist jedoch nicht das gewünschte Methacrylisocyanat, sondern das durch HCl-Addition entstandene β-Chlor-iso-buttersäure-isocyanat (Kp₁₃ = 64 - 66°C) (XLII). Es wurde durch Umsetzung mit CH₃OH und C₆H₅OH als Methyl- (XL) und Phenyl-Urethan (XLI) analytisch und spektroskopisch charakterisiert (42).



In Tab. 8 werden die Schmelzpunkte und die NMR-Daten der beiden Derivate angegeben. Abb. 18 zeigt das Massenspektrum von (XL).

Tab. 8: Kernresonanzdaten und Schmelzpunkte von β -Chlor-isobuttersäureurethanen (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 60 Mc, TMS als innerer Standard).



R	Schmp. [° C]	τ_{CH_3}	τ_{CH}	$\tau_{\text{CH}_2-\text{Cl}}$	τ_{NH}	τ_{OCH_3}	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	$\tau_{\text{H,CH}_3}$
-CH ₃	126,5	8,86	6,87	6,3	-0,53	6,30	-	6,8
C ₆ H ₅	141 - 142	8,81	6,80	6,2	-1,38	-	2,58	6,9

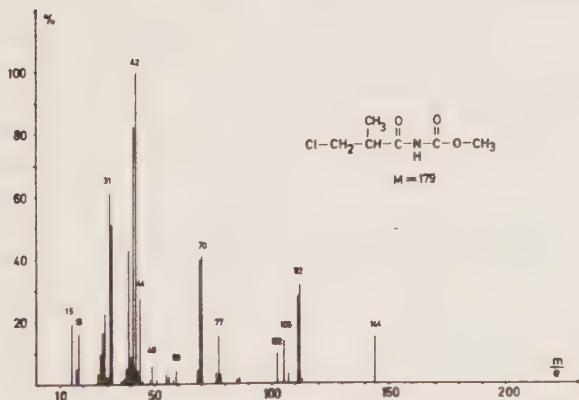
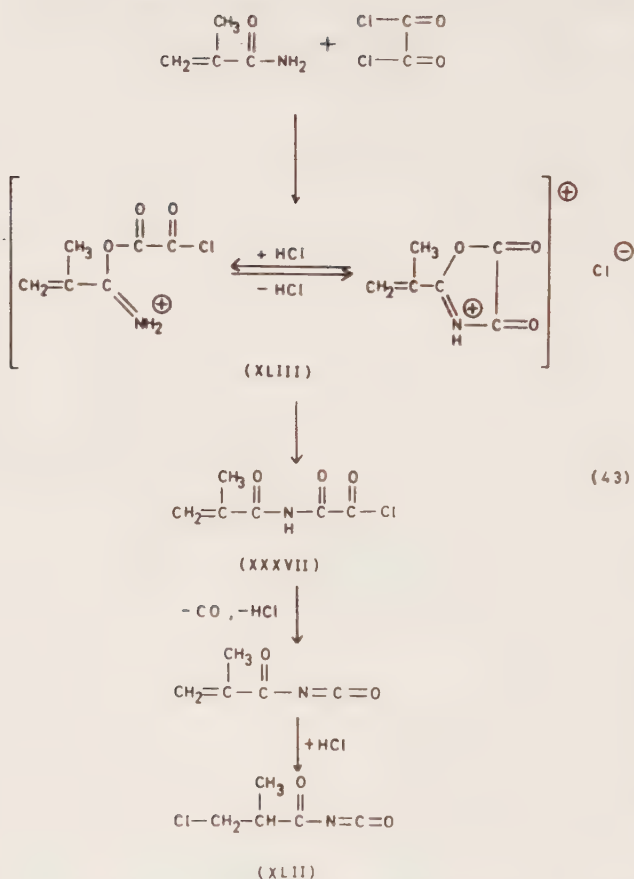


Abb. 18: Massenspektrum von β -Chlorisobuttersäure-methylurethan

Danach nimmt die Reaktion von Methacrylamid und Oxalylchlorid, den im Reaktionsschema (43) angegebenen Verlauf.

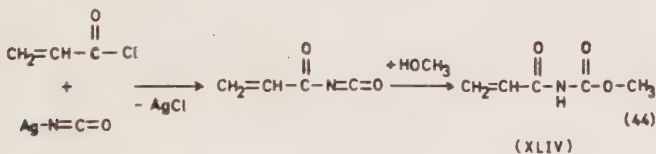


Da das ungesättigte Methacryl-oxalsäureimid-chlorid (XXXVII) durch Derivate nachgewiesen wurde, erfolgt die HCl - Addition zum β -Chlor-iso-buttersäureisocyanat als stabilstem Additionsprodukt (das durch HCl-Addition an die C=N-Doppelbindung entstehende N-Chlorformyl-methacrylamid spaltet sehr leicht wieder HCl ab unter Rückbildung des Isocyanates) wahrscheinlich auf der Stufe des intermediär gebildeten Methacrylisocyanates.

3.4.1.3. Darstellung von Acrylmethylurethan

Bei der Umsetzung von Acrylamid mit Oxalylchlorid wurde ebenfalls nur das entsprechende β -Chlorpropionsäureisocyanat ($k_{p13} = 56 - 57^\circ \text{C}$) isoliert. Ein Zwischenprodukt analog (XXXVII) war unter den gewählten Bedingungen nicht faßbar.

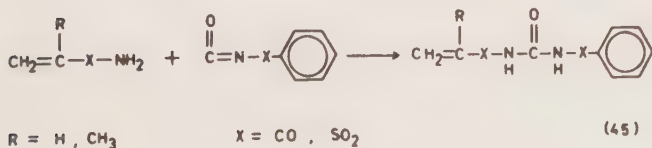
Zur Darstellung von Acrylisocyanat wurde daher die Umsetzung von Acrylchlorid mit Silberisocyanat herangezogen ⁴⁴⁾. Durch Addition von Methanol an das Isocyanat wurde das Acrylmethylurethan (XLIV) ⁴⁵⁾ erhalten (44).



Der Schmelzpunkt und die spektralen Daten von (XLIV) sind aus Tab. 9 und Tab. 10 zu entnehmen.

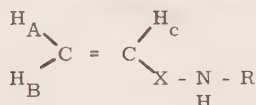
3.4.2. Darstellung von substituierten Vinylsulfonyl-, Acryl- und Methacryl-harnstoffen

Weitere NH-acide Harnstoffderivate wurden durch Umsetzung von Benzoyl-isocyanat ($\text{X} = \text{CO}$) und Phenylsulfonylisocyanat ($\text{X} = \text{SO}_2$) mit Vinylsulfonyl-, Acryl- und Methacrylamid dargestellt ⁴⁶⁾ (45).



Die Reaktionen wurden durch Mischen äquimolarer Mengen von Amid und Isocyanat in trockenem Benzol durchgeführt. Nach kurzem Erhitzen erstarrte die Reaktionsmischung unter Ausscheidung des entsprechenden Harnstoffderivates. Die Schmelzpunkte und die spektralen Daten der Verbindungen sind in den Tabellen 9, 10 und 11 zusammengefaßt.

Tab. 9: Kernresonanzmessungen an Acrylmethylurethan, Acrylbenzoyl- und Vinylsulfonyl-benzoyl-harnstoff und Vergleichssubstanzen



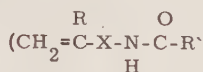
X	R	τ_A	τ_B	τ_C	$J_{AB}^{a)}$	$J_{AC}^{a)}$	$J_{BC}^{a)}$	τ_{NH}
CO	H	4,29	3,83	3,52	5,0	7,9	17,3	2,45
CO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$ b)	4,22	3,76	3,34	3,1	9,0	16,9	-0,55
CO	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	3,90	3,50	3,07	4,7	7,5	17,0	-2,26 -1,57
SO ₂	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	3,58	3,47	2,69	-	10,5	16,3	-1,55 c)
SO ₂	H	4,02	3,83	3,07	-	10,0	16,3	3,30

a) direkt aus den Spektren entnommen

b) $\tau_{\text{OCH}_3} = 6,32 \text{ ppm}$

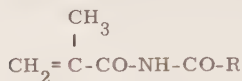
c) nur 1 NH zu beobachten

Tab. 10: Schmelzpunkte, IR- und UV-Daten von Acrylmethyl-urethan, Vinylsulfonyl-, Acryl- und Methacrylharnstoffen



R	X	R'	Schmp. (° C)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}
H	CO	O-CH ₃	152-153	1755	213	13600
H	CO	NH-CO-C ₆ H ₅	146	1783 1680	211 236 278	21400 20350 1630
H	CO	NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	157- 161	1725 1690	214 233 259,5 266 273	17310 15280 1190 1375 1090
H	SO ₂	NH-CO-C ₆ H ₅	187- 188	1720 1690	215 237 280	9600 22100 1350
CH ₃	CO	NH-CO-C ₆ H ₅	152,5- 153	1764 1675	217 240 277	15360 19200 1250
CH ₃	CO	NH-CO-C ₆ H ₅	158- 160	1760 1690	213 273	12600 7620
CH ₃	CO	NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	136,5- 138,5	1712 1690	216 231 259,5 266 273	18240 17220 1175 1330 1065
CH ₃	CO	COOH	128	1710	213	8320

Tab. 11: Kernresonanzmessungen an Methacrylharnstoffen und
Methacryloxalsäureimid



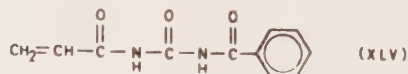
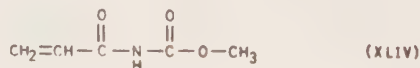
R	τ_{CH_2}	τ_{CH_3}	τ_{NH}	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$	
NH-CO-C ₆ H ₅	4,16	3,86	8,00	-1,82 ^{a)}	2,05
NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	4,17	3,88	8,07	-0,99	2,10
COOH	4,67	4,25	8,12	(-0,4) ^{b)}	-

a) nur 1 NH zu beobachten

b) stark verbreitert

3.4.3. Polymerisation von Acrylbenzoyl-harnstoff und Acrylmethyl-urethan

Von den dargestellten Verbindungen soll im Rahmen dieser Arbeit lediglich das Polymerisationsverhalten der Acrylamid-Derivate am Beispiel des Acrylmethyl-urethans (XLIV) und des Acrylbenzoyl-harnstoffs (XLV) näher untersucht werden.



Diese Verbindungen sind erwartungsgemäß radikalisch leicht zu polymerisieren. Eine 0,5 molare Lösung von Acrylbenzoyl-harnstoff (XLV) in DMF polymerisiert z. B. mit 0,5 Mol% AIBN bei 60° C in einer Stunde bis zu einem Umsatz von über 90%. Auch beim Erwärmen der reinen Substanz bis in die Nähe des Schmelzpunktes tritt eine Polymerisation ein, die zu einem unlöslichen Polymerisat führt. Die Unlöslichkeit ist auf eine Vernetzung über die NH-Gruppen zurückzuführen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Acrylmethyl-urethan (XLIV), das ebenfalls beim Aufschmelzen polymerisiert. Daher lag es nahe, das Schmelz- und Polymerisationsverhalten dieser beiden Verbindungen mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse (DTA) im Kalorimeter zu verfolgen, um eine evtl. vorhandene zeitliche Differenz zwischen Schmelz- und Polymerisationsvorgang nachzuweisen. Hierzu wurden ca. 5 mg dieser Substanzen im Kalorimeter ⁴⁷⁾ mit 0,4° C/min linear bis über den Schmelzpunkt aufgeheizt und die dabei auftretenden Wärmetönungen quantitativ gemessen (Abb. 19).

Während bei Acrylbenzoyl-harnstoff (XLV) nur eine exotherme Polymerisationswärme um 144° C auftritt, findet man bei Acrylmethylurethan (XLIV) zunächst einen endothermen Schmelzprozeß und anschließend einen exothermen Polymerisationsvorgang. Acrylamid als Vergleichssubstanz zeigt ein ähnliches Verhalten.

Durch Integration der Flächen unter den Kurven in Abb. 19 sind die Schmelz- ($\Delta H_{\text{Schmelz}}$) und Polymerisationswärmen (ΔH_{Polym}) zu bestimmen. Bei Acrylbenzoylharnstoff kann nur die Differenz

$\Delta H_{\text{Polym}} - \Delta H_{\text{Schmelz}}$ angegeben werden.

Acrylmethylurethan:

$\Delta H_{\text{Schmelz}}$	=	+	5,5	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	+	0,5	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$
ΔH_{Polym}	=	-	14,5	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	+	0,5	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$

Acrylamid:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Schmelz}} &= + 3,2 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \pm 0,5 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \\ \Delta H_{\text{Polym}} &= - 13,0 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \pm 1,0 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \end{aligned}$$

Acrylbenzoylharnstoff:

$$\Delta H_{\text{Polym}} - \Delta H_{\text{Schmelz}} = -10,0 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \pm 0,5 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$$

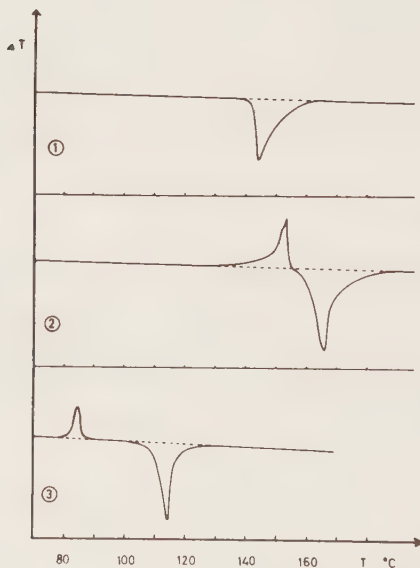


Abb. 19: Schmelz- und Polymerisationsverhalten von Acrylamidderivaten und Acrylamid im Kalorimeter.

- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$
- 2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$

Bei Acrylamid ⁴⁸⁾ ist bekannt, daß bei Bestrahlung mit γ -Strahlen (⁶⁰Co) schon bei Zimmertemperatur eine Polymerisation im festen Zustand möglich ist. Im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen im festen Zustand lag es daher nahe, eine solche Polymerisation auch bei den dargestellten Acrylamid-Derivaten (XLIV) und (XLV) zu untersuchen. Im folgenden Abschnitt soll daher kurz auf die dabei interessierenden Fragen eingegangen werden.

3.4.4. Versuche zur Polymerisation von Acrylamid-Derivaten im festen Zustand.

3.4.4.1. Probleme bei der Polymerisation im festen Zustand.

Die Untersuchungen über die strahleninduzierte Polymerisation im festen Zustand haben sich vorwiegend mit 2 zentralen Problemen beschäftigt.

Einmal stand die Frage nach der Kinetik und des Initiierungs- und Polymerisationsmechanismus im Mittelpunkt ^{48) 49)}. Die Untersuchungen hierüber stießen auf teilweise große Schwierigkeiten, weil die gebräuchlichen Methoden für die Lösungspolymerisation nicht anwendbar und die γ -Strahlen ein sehr unspezifischer Initiator waren. Außerdem sind kinetische Messungen an Einkristallen nicht reproduzierbar, da die Zahl und die Lage der Fehlstellen des Kristalls nicht kontrolliert werden können.

Zum anderen interessierte die Frage, in wie weit das Kristallgitter als Matrix für die Polymerisation und das entstehende Polymere dienen kann. Bei der Dimerisierung von Zimtsäure ⁵⁰⁾ ist z.B. bekannt, daß der Reaktionsverlauf und damit das Endprodukt eindeutig von der Kristallstruktur abhängig ist. Bei der Polymerisation im festen Zustand sind nur wenige solche Fälle bekannt. So können z.B. monomere Trioxan-Kristalle in kristalline Polymere übergeführt werden ⁵¹⁾.

Bei der Festkörperpolymerisation von Vinylverbindungen konnten bisher keine kristallinen Polymeren dargestellt werden. Es gelang jedoch, nachzuweisen, daß bei der thermischen Polymerisation von p-Acetamido- und p-Benzamido-Styrol ein orientiertes Kettenwachstum in einer kristallographischen Richtung auftritt ^{25) 52) 53) 54)}. Bei der Polymerisation aller anderen untersuchten Vinylverbindungen im festen Zustand erhält man trotz Erhaltung der äußeren Kristallstruktur nur amorphe, ataktische Verbindungen.

Ein Grund dafür kann in der großen Wärmetönung liegen, die bei einer Vinylpolymerisation auftritt ⁵⁵⁾. Daher kommt es in der Nähe der Polymerisationszonen zu einem partiellen Aufschmelzen der Kristalle ⁵⁶⁾. Eine derartige Polymerisation würde dann in einem amorphen Bereich ablaufen. Dazu müßte von der Reaktionsenthalpie die Schmelzenthalpie zur Zerstörung des Kristallgitters aufgebracht werden. Eine solche Polymerisation, die nicht mehr im festen Zustand ablaufen würde, sollte eine um die Schmelzwärme geringere Polymerisationswärme besitzen als die Reaktion in der Schmelze, wo die Schmelzwärme schon von außen aufgebracht worden ist.

Es sollte evtl. möglich sein, mit Hilfe der Kalorimetrie solche Enthalpiedifferenzen zu erfassen.

3.4.4.2. Differential-thermoanalytische Polymerisation von Acrylamid-Derivaten und Acrylamid.

Es war zu erwarten, daß die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Probleme über die Wärmetönung bei der Polymerisation im festen Zustand differentialthermoanalytisch untersucht werden konnten. Derartige Messungen lagen bisher in der Literatur nicht vor. Durch die im Institut für Polymere von F.H. Müller und H. Martin ⁴⁷⁾ entwickelten Kalorimeter waren die Voraussetzungen hierfür gegeben. Im folgenden letzten Abschnitt der Arbeit sollen die bisher durchgeführten Versuche zur differentialkalorimetrischen Untersuchung der Polymerisation im festen Zustand beschrieben werden.

Voraussetzung hierfür war die Kenntnis einiger Kristallographischer Daten der Monomeren wie z.B. Dimension und Raumgruppe der Elementarzelle. Diese wurden in Zusammenarbeit mit G. Donnay⁵⁷⁾ bestimmt und sollen in der Tabelle 12 zusammengefaßt werden.

Tab. 12: Kristallographische Daten von Acrylmethylurethan (XLIV) und Acrylbenzoylharnstoff (XLV).

	(XLIV)	(XLV)
Elementarzelle	orthorhombisch	
a	8,79 A	15,20 A
b	13,24 A	
c	5,50 A	9,44 A
Volumen der Elementarzelle	640,1 A ³	1889 A ³
Raumgruppe	Pnaa (D _{2h} ¹⁰)	P3 ₁ (P3 ₂)
Dichte	1,34 g/cm ³	1,24 g/cm ³
Zahl d. Molek./ Elementarzelle	4	9

Alle weiteren Untersuchungen wurden bisher nur mit Acrylmethylurethan durchgeführt, wobei das intensiv untersuchte Acrylamid als Vergleichssubstanz herangezogen wurde.

Die Bestimmung der kristallographischen Daten war insofern mit Schwierigkeiten verbunden, da die Kristalle von (XLIV) sehr instabil sind.

Sie zeigen z. B. nach längerer Röntgenbestrahlung und thermischer Behandlung (60°C) keine Doppelbrechung mehr, obwohl sie noch monomer vorliegen.

Aus den röntgenographischen Messungen ergibt sich, daß das Acrylmethylurethan-Molekül im Kristall gestreckt vorliegen muß.

Zur Polymerisation im festen Zustand wurden die Monomeren in vorbereiteten Kalorimeterröhrchen mit 160 000 r bis 570 000 r (^{60}Co) bestrahlt. Die bei Zimmertemperatur bestrahlten Proben wurden anschließend im Kalorimeter mit einer Geschwindigkeit von $0,4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ linear bis ca. 15°C über den Schmelzpunkt aufgeheizt.

Die Kurven für Acrylmethylurethan und Acrylamid werden in Abb. 20 und Abb. 21 zusammengefaßt und mit den thermisch polymerisierten verglichen.

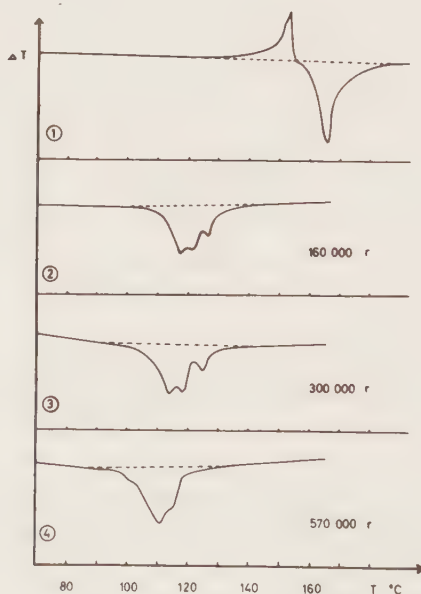


Abb. 20: Polymerisationsverhalten von bestrahltem Acryl-methylurethan im Kalorimeter

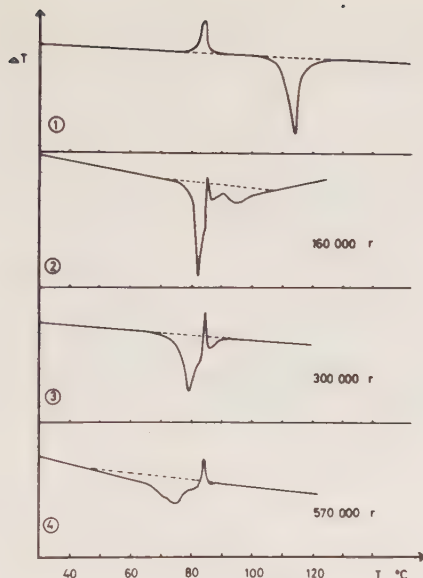


Abb. 21: Polymerisationsverhalten von bestrahltem (^{60}Co) Acrylamid im Kalorimeter

Man erkennt, daß bei den bestrahlten Proben von Acrylmethylurethan und Acrylamid kein Aufschmelzen auftritt. Die Polymerisation setzt sofort ein und die Hauptreaktion findet unterhalb des Schmelzpunktes statt.

Bei Acrylamid ist bekannt, daß die strahleninduzierte Polymerisation bereits bei Zimmertemperatur eintritt. Das zeigt sich vor allem beim Vergleich der Wärmetönungen nach den verschiedenen Bestrahlungszeiten von 6, 11 und 21 Stunden, die Bestrahlungsdosen von 160 000, 300 000 und 570 000 r entsprechen. Die beobachtbare Polymerisationswärme nimmt mit zunehmender Bestrahlungsdauer von $7,25 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ (6 Std.) über $4,80 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ (11 Std.) nach $3,90 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ (21 Std.) ab.

Im Gegensatz dazu scheint Acrylmethylurethan bei Zimmertemperatur nicht zu polymerisieren. Ein weiteres sehr auffallendes Ergebnis für das neue Monomere ist die Tatsache, daß sich die Polymerisationswärme vor und nach der Bestrahlung nicht unterscheidet. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann jedoch noch nicht entschieden werden, ob diese Tatsache auf eine Zerstörung des Kristallgitters unter Verbrauch der Schmelzwärme bei der Bestrahlung zurückzuführen ist.

Bereits diese vorbereitenden Messungen zeigen, daß mit Hilfe der Kalorimetrie neuartige Einblicke in das Polymerisationsverhalten im festen Zustand möglich sind. Entsprechende Untersuchungen an weiteren Acryl- und Styrolverbindungen werden daher zur Zeit durchgeführt.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Darstellung der Monomeren und Vergleichssubstanzen

4.1.1. Darstellung der Methylendisulfone

Darstellung der β -Hydroxyäthylmercaptale

Die β -Hydroxyäthylmercaptale wurden nach Gollmer²⁸⁾ durch Umsetzung von Natrium- β -hydroxyäthyl-mercaptid mit α - Chlormethylalkylsulfiden⁶¹⁾ in Äthanol dargestellt.

Darstellung der Formaldehyd-S-vinylmercaptale

Die Formaldehyd-vinylmercaptale wurden nach K. Gollmer²⁸⁾ durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden β -Hydroxyäthylmercaptalen erhalten. Ausbeute 44-58 %.

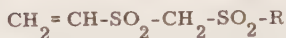
Darstellung der S-Vinyl-methylendisulfone

1. Oxydation mit Phthalmonopersäure

Zu einer Lösung von 0,05 Mol eines Formaldehyd-vinylmercaptals in 200 ml Äther wurden 0,2 Mol Phthalmonopersäure⁶²⁾ bei -5°C zugetropft. Nach kurzer Zeit begann die entstehende Phthalsäure sich auszuscheiden. Diese Reaktionsmischung wurde 2 Tage bei 25°C gerührt. Zur Isolierung der Vinyl-methylendisulfone wurde die Phthalsäure abgesaugt (Fraktion 1). Die erhaltene ätherische Lösung wurde stark (nicht bis zur Trockene!) eingengt und das leicht gelbliche Produkt abgesaugt (Fraktion 2). Das Filtrat wurde verworfen. Fraktion 1 und 2 bestehen aus einem Gemisch von Methylendisulfon und Phthalsäure. Sie wurden vereinigt und zweimal mit je 250 ml Benzol zur Extraktion des Monomeren 40 min bei 25°C geschüttelt. Das Benzol wurde abgezogen und die weißen Rohprodukte zweimal aus 35 ml Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 10-60 % (s. Tab. 1); Analysen: Tab. 13.

Tab. 13: Analysen der dargestellten S-Vinyl-methylen-disulfone



Nr.	R	Formel		% C	Analyse	
					% H	% S
XI	C_2H_5	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$	ber.	30,29	5,08	32,35
			gef.	30,74	5,17	32,49
XII	iso- C_3H_7	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$	ber.	33,79	5,67	30,07
			gef.	33,78	5,65	30,06
XIII	C_6H_5	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$	ber.	43,89	4,09	26,03
			gef.	43,83	4,08	26,16
XIV	$\text{CH}_2=\text{CH}^{\text{a)}$	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$	ber.	30,06	4,11	32,68
			gef.	32,75	4,36	31,56

a)

Trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Benzol konnte die Verbindung nicht analysenrein dargestellt werden.

Beim Versuch, die Monomeren chromatographisch an neutralem Aluminium-oxid zu reinigen, polymerisierten die Vinylverbindungen in der Säule.

Die Polymeren konnten mit THF teilweise eluiert werden.

2. Oxydation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ac}_2\text{O}$

Zu einer Lösung von 30 g (0,214 Mol) Vinylphenylformaldehydmercaptopal in 30 ml THF wurden unter Eisbadkühlung 90 ml (1,04 Mol) H_2O_2 (35%ig) (Innentemperatur +8 bis +10°C) eingetropft. Nach 12stündigem Rühren wurden 84 ml (0,892 Mol) Acetanhydrid bei Wasserbadkühlung so langsam hinzugegeben, daß die Temperatur nicht über 30°C stieg. Von dieser Mischung wurde nach eintägigem Rühren (Zimmertemperatur) die Essigsäure am Rotavapor abgezogen (Temperatur nicht über 50°C!). Wenn der Rückstand nicht kristallisierte, wurde kurz in Methanol aufgenommen und das Lösungsmittel wieder abgezogen.

Rohausbeute: 34,5 g.

Die Kristalle wurden aus einem Gemisch von 350 ml Wasser und 150 ml Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 33,5 g (63,8 % d. Theorie) Schmp.: 102 - 104° C.

3. SO₄²⁻-Eliminierung aus β-Hydroxyäthylphenyl-methylendisulfon-
schwefelsäureester

2 g (7,6 m Mol) β-Hydroxyäthyl-phenyl-methylendisulfon wurden bei 50-70° C in 2 ml konz. H₂SO₄ gelöst und 3 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in 4 g Eis + 5 ml H₂O gegossen, wobei eine fast klare Lösung entstand. Sie wurde filtriert und anschließend mit 10 Tr. Eisessig versetzt. Dann wurde die Lösung vorsichtig mit 10 %iger NaOH neutralisiert (pH = 6-7), wobei das Vinyl-S-phenylmethylendisulfon in weißen Nadeln ausfällt.

Ausbeute: ca. 1 g (55 %); Schmp.: 102 - 104° C.

Darstellung von β-Hydroxyäthyl-phenyl-methylendisulfon

Zu einer Lösung von 10 g (0,054 Mol) β-Hydroxyäthyl-phenyl-formaldehyd-mercaptopal in 10 ml THF wurden 30 ml H₂O₂ (35%ig) unter Eisbadkühlung hinzugetropft. Nach 2 Std. war die Suspension klar. In die klare Lösung wurden bei Wasserbadkühlung 28 ml Acetanhydrid eingetropft, ca. 6 Std. im Wasserbad und anschließend 3 Std. bei 45° C gerührt. Nach Stehen über Nacht war das Sulfon ausgefallen. Der Eisessig wurde abgezogen und das β-Hydroxyäthyl-phenyl-methylendisulfon aus 150 ml Wasser umkristallisiert (Nadeln).

Ausbeute: 11,7 g (86,9 % d. Theorie); Schmp.: 127-129° C.

Die Verbindung wurde zur Darstellung von (XIII) nach Methode 3 verwandt.

Darstellung von Äthylphenyl-methylendisulfon, Isopropyl-phenyl-methylendisulfon und Bis-(phenylsulfonyl)-methan

Die gesättigten Methylendisulfone wurden analog dem β -Hydroxyäthyl-phenyl-methylendisulfon durch Oxydation der entsprechenden Formaldehyd-mercaptale mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ac}_2\text{O}$ dargestellt. Die Temperatur der Reaktionsmischung soll dabei nicht über 50°C steigen (evtl. kurzzeitig mit einem Wasserbad kühlen). Die Schmelzpunkte der Verbindungen und einige Kernresonanzdaten sind in Tab. 14 aufgeführt (siehe auch Tab. 2). Diese Verbindungen wurden zur Darstellung des Initiators ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) und als Vergleichssubstanzen bei den massenspektroskopischen Untersuchungen verwendet. Ein Strukturbeweis ist in allen Fällen durch die Massenspektren und die NMR-Spektren gegeben.

Tab. 14: Schmelzpunkte und einige Kernresonanzdaten von gesättigten Phenyl-methylendisulfonen. (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 60 Mc, TMS als innerer Standard) $\text{R} - \text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$

R	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	τ_{Ph}	τ_{CH_3}	τ_{CH_2} bzw. τ_{CH}	τ_{OH}
C_2H_5	109 - 111	2,16	8,72	6,64	-
iso- C_3H_7	128	2,14	8,73	6,47	-
C_6H_5	122	2,03	-	-	-
$\text{HO}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\underset{\alpha}{\text{CH}_2}$	127 - 129	2,02	-	6,42(α) 6,09(β)	4,63

Darstellung von 1,2-Dibromäthyl-phenyl-methylendisulfon

Zu einer Lösung von 4,8 g Br_2 (≈ 30 mmol) in 50 ml Methanol wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur eine Lösung von 3,5 g (14,2 mmol) Vinylphenyl-methylendisulfon in 150 ml Methanol langsam eingetropft. Nach 5-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel

abgezogen. Der nicht kristallisierende bräunlich-gelbe Rückstand (6,16 g) wurde nach dem Trocknen im Exsiccator aus 60 ml Äther/Benzol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 1,3 g (22,5 %) Schmp.: 136,5 - 139 ° C. Die Rekristallisation aus Äther/Benzol (1: 1) ergab 0,72 g reines Additionsprodukt.

Schmp.: 140 ° C, sublimierbar bei 132 ° C/10⁻² Torr.

4.1.2. Darstellung von Dimethylsulfonium-disulfonyl-methyliden

Darstellung von Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid

Eine Mischung von 5,0 g (20,3 mMol) Vinylphenylmethylendisulfon, 14,4 g (185 mMol) DMSO und 20,3 g (198 mMol) Ac₂O wurden unter Rühren erhitzt, bis eine exotherme Reaktion eintrat (ca. 115 - 120 ° C). Nach dem Abklingen der Reaktion wurde ca. 1/2 Std. auf 140 ° C erhitzt. Nach dem Erkalten wurden alle flüchtigen Bestandteile am Rotavapor abgezogen. Das erhaltene, nicht kristallisierende Öl wurde 3 mal mit je 100 ml Wasser portionsweise ausgekocht. Aus den vereinigten, filtrierten wässrigen Lösungen fiel beim Erkalten das Ylid aus.

Ausbeute: 2,0 g (32,5 %) Schmp.: 128 - 130 ° C. Nach zweimaliger Rekristallisation aus Wasser betrug der Schmp.: 133,5 - 134,5 ° C.

Analyse: C₁₁H₁₄O₄S₃ (306,424)

ber.: 43,12 % C ; 4,61 % H ; 31,39 % S

gef.: 42,94 % C ; 4,72 % H ; 31,43 % S

43,03 % C ; 4,65 % H ; 31,63 % S

Darstellung von Dimethylsulfonium-bis-(phenylsulfonyl)-methylid

Das Dimethylsulfonium-bis-(phenylsulfonyl)-methylid wurde nach einer Vorschrift von R. Gompper und H. Euchner²³⁾ durch Umsetzung von 10,0 g (33,8 mMol) Bis-(phenylsulfonyl)-methan, 26,4 g (308 mMol) DMSO und 33,8 g (286 mMol) Ac₂O dargestellt. Das Ylid wurde aus 50 ml DMSO/H₂O (3,5 : 1,5) umkristallisiert.

Ausbeute: 8,4 g Schmp.: 210° C (Lit.: 210 - 212° C ²⁴⁾)
(Lit.: 214 - 215° C ²³⁾)

4. 1. 3. Darstellung der ungesättigten Urethan- und Harnstoffderivate

Darstellung von Acrylmethylurethan

Zu einer Lösung von 50 g gut getrocknetem AgNCO und 42 ml trockenem Äther in einem ausgeheiztem 200 ml Dreihalskolben wurden unter Eiskühlung 25 ml Acrylchlorid langsam hinzugetropft ⁴⁴⁾. Diese Mischung wurde anschließend 4 Tage bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wurden unter Eiskühlung 20 ml Methanol in 20 ml Äther hinzugetropft. Nach ca. 30 min wurde vom ausgeschiedenen AgCl abgesaugt. In dem AgCl sind noch große Mengen Urethan enthalten. Es wurde daher im Soxhlet 3 mal mit je 150 ml Äther 1 Std. extahiert. Alle Ätherfraktionen wurden vereinigt und auf ca. 50 - 70 ml eingengt. Das ausgefallene Acrylmethylurethan wurde abgesaugt. Rohausbeute: 13,5 g.

Die Reinigung erfolgte entweder durch Sublimation oder durch Umkristallisieren aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1).

Schmp.: 152° C

Das Acrylmethylurethan polymerisiert in der Schmelze. Der Schmelzpunkt ist daher nicht scharf und kann je nach Aufheizgeschwindigkeit auch tiefer liegen.

Darstellung von Acrylbenzoylharnstoff

7,6 g (0,052 Mol) Benzoylisocyanat (ca. 6 ml), 3,75 g (0,053 Mol) Acrylamid und 15 ml wasserfreies Benzol ⁴⁾ wurden gemischt und unter Rühren (Magnetrührer) zum Sieden erhitzt (Rückflußkühler, Trockenrohr, Heizpilz). Es fand eine stark exotherme Reaktion statt, die nach ca. 5 min (ohne Heizpilz) beendet war. Nach dem Abkühlen wurde mit ca. 10 ml trockenem

⁴⁾ Das Benzol wurde durch Kochen über K/Na-Legierung und Benzophenon getrocknet.

Benzol verdünnt, abgesaugt und mit 5 ml Benzol gewaschen.

Rohausbeute: 9,2 g (81 %) Schmp.: 144 - 145° C

Nach Umkristallisieren aus 130 ml Benzol/Alkohol (3 : 1) erhielt man als Ausbeute: 8,45 g (74,5 %) Schmp.: 146° C

Der Acrylbenzoyl-harnstoff polymerisiert in der Schmelze; der Schmelzpunkt ist daher unscharf.

Die anderen Reaktionen zur Darstellung der Acryl-, Methacryl- und Vinylsulfonyl-harnstoffe wurden analog mit den folgenden Ansätzen durchgeführt.

Acrylphenylsulfonylharnstoff

6,58 g (0,037 Mol) Phenylsulfonylisocyanat,

2,80 g (0,039 Mol) Acrylamid,

10 ml trockenes Benzol.

Rohausbeute: 7,0 g (74,7 %)

Umkristallisiert aus 100 ml Alkohol/Wasser (1 : 1)

Ausbeute: 5,2 g (55,5 %) Schmp.: 157 - 161° C

(polymerisiert in der Schmelze).

Methacrylbenzoylharnstoff

4,42 g (0,030 Mol) Benzoylisocyanat

2,64 g (0,031 Mol) Methacrylamid

18 ml Benzol

Rohausbeute: 5,55 g (78,6 %) Schmp.: 152,5 - 153° C

Umkristallisiert aus 85 ml Alkohol

Ausbeute: 3,93 g (55,5 %) Schmp. 152,5 - 153° C

Methacrylphenylsulfonylharnstoff

5,52 g (0,030 Mol) Phenylsulfonylisocyanat

2,70 g (0,032 Mol) Methacrylamid

10 ml Benzol

Rohausbeute: 8,06 g (100 %)

Umkristallisiert aus 85 ml Alkohol / Wasser (1 : 1)

Ausbeute: 5,22 g (64,5 %) Schmp.: 136,5 - 138,5° C

Vinylsulfonylbenzoylharnstoff

2,2 g (0,017 Mol) Benzoylisocyanat

1,9 g (0,020 Mol) Vinylsulfonamid

7 ml Benzol

Rohausbeute: 2,64 g (68,5 %)

Umkristallisiert aus 100 ml Alkohol

Ausbeute: 1,5 g (38,9 %) Schmp.: 185 - 187°C

Die Umsetzung von Methacrylamid mit Oxalylchlorid, Darstellung von Methacryl-oxalsäureimid-chlorid

In einem ausgeheizten Dreihalskolben, der mit Thermometer, KPG-Rührer, Tropftrichter, Trockenrohr und Blasenähler versehen war, wurde eine Suspension von 12,72 g (0,15 Mol) trockenem Methacrylamid in 100 ml Methylenchlorid unter Rühren auf -60°C gekühlt. Dann wurden 21 g (0,165 Mol) Oxalylchlorid (14,2 ml) innerhalb von 15 min hinzugegeben. Während des Eintropfens war eine geringe Gasentwicklung zu beobachten. Das Oxalylchlorid fror teilweise am Rand fest. (Schmp.: -14°C).

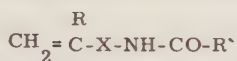
Nach Beendigung des Eintropfens wurde das Kühlbad (Methanol/Trockeneis) entfernt, wodurch sich die Mischung langsam auf Zimmertemperatur erwärmte. Die fast klare Lösung wurde unter Gasentwicklung ca. 2 Std. am Rückfluß gekocht (Innentemperatur ca. 40 - 43°C). Nach ca. 15 min begann sich ein Niederschlag abzusetzen.

Zur Isolierung wurde das Methylenchlorid abdestilliert und der Rückstand am Wasserstrahlvakuum trockengezogen (Feuchtheitsausschluß, Bad ca. 50°C). Das gelbliche Rohprodukt, weitgehend Methacryl-oxalsäureimid-chlorid wurde im Exsiccator über Kieselgel und P₄O₁₀ getrocknet.

Ausbeute: 14,3 g (92,8 %) Schmp.: ca. 100°C (Zersetzung)

löslich in DMF, Dioxan, THF, Aceton

Tab. 15: Analysen von Acrylmethylurethan und der ungesättigten Harnstoffe



R	X	R'	Formel MG	Analyse	
				berechnet	gefunden
H	CO	O-CH ₃	C ₁₁ H ₁₂ NO ₃ 129, 117	46,51 %C 5,56 %H 10,85 %N	46,36 %C 5,52 %H 10,83 %N
H	CO	NH-CO-C ₆ H ₅	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ 218, 212	60,55 %C 4,62 %H 12,84 %N	60,63 %C 4,63 %H 12,96 %N
H	CO	NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄ S 254, 266	47,24 %C 3,96 %H 11,02 %N 12,61 %S	47,44 %C 4,12 %H 10,95 %N 12,59 %S
H	SO ₂	NH-CO-C ₆ H ₅	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₄ S 254, 266	47,24 %C 3,96 %H 11,02 %N 12,61 %S	47,42 %C 4,03 %H 11,13 %N 12,80 %S
CH ₃	CO	NH-CO-C ₆ H ₅	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ 232, 239	62,06 %C 5,21 %H 12,06 %N	62,22 %C 5,36 %H 12,14 %N
CH ₃	CO	NH-SO ₂ -C ₆ H ₅	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₄ S 268, 293	49,24 %C 4,51 %H 10,44 %N 11,95 %S	49,25 %C 4,64 %H 10,48 %N 12,05 %S

Darstellung von Methacryl-oxalsäureimid

5 g (30 mMol) Methacryl-oxalsäureimidchlorid wurden in 30 ml Wasser unter Eiskühlung gelöst. Nach dem Filtrieren von der geringfügigen Trübung wurde das Wasser wieder abgezogen. Man erhielt 3,1 g (69 % bez. auf $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OH}$) einer weißen Substanz. Bei der Reinigung aus 100 ml Toluol oder Benzol traten große Verluste auf.

Ausbeute: 0,3 g Schmp.: 127 - 128° C

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$ (157,129)

ber.: 45,86 % C ; 4,49 % H ; 8,91 % N

gef.: 46,03 % C ; 6,08 % H ; 10,63 % N

ber.:⁺⁾ 46,51 % C ; 5,46 % H ; 10,84 % N

Darstellung von Methacryl-oxalsäureimid-anilid

Zu einer Lösung von 5 g (30 mMol) Methacryl-oxalsäureimidchlorid in 25 ml trockenem THF wurden unter Eiskühlung 5,0 g (60 mMol) Anilin in 5 ml THF gegeben. Nach Zugabe von 250 ml Wasser fiel ein flockiger Niederschlag aus, der nach ca. 2 Std. abgesaugt wurde. Ausbeute: 0,33 g (Schmp.: 152° C). Durch Umkristallisieren aus 45 ml Benzol/Cyclohexan (1 : 2) erhielt man das reine, schwach gelbe Methacryl-oxalsäureimid-anilid.

Ausbeute: 0,22 g Schmp.: 158 - 160° C

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (232,239)

ber.: 62,06 % C ; 5,21 % H ; 12,06 % N

gef.: 62,10 % C ; 5,36 % H ; 12,12 % N

Pyrolyse von Meth-acryl-oxalsäureimidchlorid. Darstellung von β -Chlor-isobuttersäure-phenylurethan

In einer Destillationsapparatur wurden 10,0 g Methacryl-oxalsäureimidchlorid bei 100 - 110° C (Ölbad) thermisch zersetzt. Das entstehende Isocyanat wurde im Wasserstrahlvakuum (Feuchtigkeitsausschluß) direkt in eine auf

⁺⁾ berechnet auf $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OH}$

- 40 bis - 50°C gekühlte Vorlage destilliert, die 6,77 g Phenol in 50 ml absolutem Äther enthielt. Nach beendeter Pyrolyse wurde die Ätherlösung kurze Zeit am Rückfluß gekocht, um noch in der Brücke befindliches Isocyanat herunterzuwaschen.

Der aus der Ätherlösung (nach Stehen über Nacht) ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt. Aus der Mutterlauge wurde durch Mischen mit warmem Wasser eine weitere Fraktion erhalten. Beide Fraktionen wurden vereinigt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 450 mg β -Chlor-isobuttersäure-phenylurethan.

Schmp.: 141 - 142° C

Analyse: $C_{11}H_{12}ClNO_3$ (241, 676)

ber.: 54,70 % C ; 5,01 % H ; 14,70 % Cl ; 5,80 % N

gef.: 54,79 % C ; 4,69 % H ; 14,75 % Cl ; 5,75 % N

Darstellung von β -Chlor-isobuttersäureisocyanat und β -Chlor-isobuttersäure-methylurethan

Zu einer Suspension von 50,9 g (0,60 Mol) Methacrylamid in 350 ml Methylenchlorid wurden 84 g (0,66 Mol) Oxalylchlorid (56,4 ml) ohne Kühlung hinzugetropt. Die Temperatur stieg dabei langsam bis zum Siedepunkt (ca. 40° C, Gasentwicklung). Die Mischung wurde 1 Tag am Rückfluß gekocht. Aus der klaren, braunen Lösung wurde anschließend das Methylenchlorid abdestilliert. Der Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum (Feuchtigkeitsausschluß) in eine gekühlte (Eis/Kochsalz) Vorlage abdestilliert.

Ausbeute: 19,22 g einer teilweise kristallinen Substanz.

Bei der nachfolgenden Destillation (Wasserstrahlvak.) wurden 12,20 g einer farblosen Substanz vom Siedebereich 52 - 89° C / 16 Torr erhalten. Die Redestillation dieser Fraktion ergab das β -Chlor-isobuttersäureisocyanat. Kp. 64 - 66° C / 13 Torr.

Zur Charakterisierung wurde das frisch destillierte β -Chlor-isobuttersäure-isocyanat über eine Brücke mit einem Vorratsgefäß mit Methanol verbunden. Durch das bei Zimmertemperatur langsam hinüberdestillierende Methanol hatte sich nach 3 Tagen das entsprechende Methylurethan gebildet. Es wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,24 g β -Chlor-isobuttersäure-methylurethan

Schmp.: 126,5 °C

Analyse: $C_6H_{10}ClNO_3$ (179,605)

ber.: 40,12 % C ; 5,61 % H ; 19,74 % Cl ; 7,80 % N

gef.: 40,31 % C ; 5,54 % H ; 19,93 % Cl ; 7,68 % N

Darstellung von β -Chlor-propionsäure-isocyanat

Das β -Chlor-propionsäure-isocyanat wurde analog der Vorschrift für β -Chlor-isobuttersäure-isocyanat durch Umsetzung von 35,5 g (0,5 Mol) Acrylamid und 70 g (0,55 Mol) Oxalylchlorid (47 ml) in Methylenchlorid dargestellt.

Kp.: 56 - 57 °C/13 Torr (nach zweimaliger Destillation)

4.2. Polymerisation der Monomeren

4.2.1. Darstellung und Reinigung der Initiatoren

4.2.1.1. Azoisobuttersäurenitril (AIBN)

Das AIBN wurde zur Reinigung 2 mal aus Chloroform umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

4.2.1.2. Kalium-tert.butylat in tert. Butanol

10 ml tert. Butanol wurden mit 97,5 mg Kalium umgesetzt. Der Gehalt wurde durch Titration mit n/10 - HCl gegen Phenolphthalein bestimmt.

Gehalt: 0,24 mMol/ml.

4.2.2.3. Kalium-tert.butylat in DMF⁺⁾

Frisch sublimiertes Kalium-tert.butylat wurde in DMF gelöst und der Gehalt wie bei 4.2.1.2. bestimmt. Der Initiator wurde für die Polymerisationen in DMF verwendet.

Gehalt: 0,18 mMol/ml

4.2.1.4. Natrium-äthylphenyl-methylenedisulfon und Natrium-tert.butylat in tert. Butanol

Zu einer Lösung von 134,8 mg (0,545 mMol) Äthylphenyl-methylen-disulfon in 10 ml THF unter N₂ wurde solange Naphthalin-Natrium ⁶⁶⁾ in THF zuge tropft, bis die grüne Lösung gerade noch entfärbt wurde und eine gelbe Suspension des Natriumsalzes in THF entstanden war. Das THF wurde abgezogen und der Rückstand in tert. butanol suspendiert.

Gehalt: 0,065 mMol/ml (Probe unter Rühren entnommen).

Das Natrium-tert.butylat wurde durch Umsetzung von 10 ml tert. Butanol und 57,8 mg Na unter Erwärmen als Suspension erhalten.

Gehalt: 0,28 mMol/ml (Probe unter Rühren entnommen).

4.2.2. Radikalische und anionische Polymerisation von S-Vinyl-methylen-disulfonen

4.2.2.1. Qualitative Polymerisation

Radikalische Polymerisation in der Schmelze

1,0 g (4,06 mMol) Vinylphenyl-methylenedisulfon wurden mit 3,3 mg (0,5 Mol%) AIBN in einem 10 ml Polymerisationsgefäß mit einem Glasstab gut durchmischt, aufgeschmolzen und unter Stickstoff 4 Std. bei 110°C ± 2°C polymerisiert. Nach Abkühlen auf 25°C wurde das Polymerisat zur Extraktion des nicht umgesetzten Monomeren mit 4 ml Methanol 15 min behandelt und abgesaugt.

Ausbeute: 480 mg (48 %).

⁺⁾ Zur Reinigung wurde das DMF 2 Tage über KOH/Ba(OH)₂ aufbewahrt, destilliert (Vak.) und anschließend über KH₂PO₄ im Vakuum redestilliert.

Radikalische Polymerisation in Dioxan⁺⁾

1,0 g (4,06 mMol) Vinyl-phenyl-methyendisulfon und 3,3 mg (0,5 Mol%) wurden in 5 ml Dioxan bei $60^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ unter Stickstoff 180 Std. polymerisiert. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt und das Polymere aus Methanol ausgefällt.

Ausbeute: 105,8 mg (10,6 %).

Anionische Polymerisation in Dioxan⁺⁾

Zu einer Lösung von 1 g Monomeren in 5 ml Dioxan wurden aus einer Meßpipette 0,5 Mol% Initiatorlösung (K-t. butylat in t. Butanol) zugegeben. (Ein momentan entstandener Niederschlag wurde durch Schütteln in Lösung gebracht). Diese Mischung wurde bei $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ 100 Std. polymerisiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Polymere aus Methanol ausgefällt und aus Dioxan-Methanol umgefällt.

Ausbeute: 82,9 - 88,1 % (s. Tab. 6).

Radikalische Polymerisation in DMF (zur massenspektrometrischen Unters.)

5 g (20,3 mMol) Vinylphenyl-methyendisulfon (XIII) und 16,74 mg (0,5 Mol%) AIBN wurden in 10 ml DMF gelöst, entgast und unter Stickstoff 5 Tage bei $60^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ polymerisiert. Das Polymere wurde aus Methanol (+ wenig wässrige HCl) ausgefällt und aus DMF /Methanol (+HCl) umgefällt.

Umsatz: 4,0 g (80 %).

Anionische Polymerisation in DMF (zur massenspektrometrischen Unters.)

Zu einer Lösung von 5 g Vinylphenyl-methyendisulfon (XIII) und 10 ml DMF (entgast) wurden 11,4 mg (0,5 Mol %) K-tert. butylat (in DMF gelöst) hinzugegeben. Diese Mischung wurde bei 0°C 5 Tage polymerisiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Polymere aus Methanol (+ wenig HCl) ausgefällt und aus DMF /Methanol (+ HCl) umgefällt.

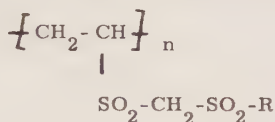
⁺⁾

Dioxan und THF wurden durch Kochen über K/Na-Legierung und Benzophenon getrocknet.

Umsatz: 4,3 g (86 %)

Die anderen Monomeren wurden analog den oben beschriebenen Vorschriften polymerisiert. Die Analysen sind in Tab. 16 zusammengefaßt.

Tab. 16: Analysen der dargestellten Polyvinyl-methylen-disulfone



R		Analyse			
			%C	%H	%S
C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₀ O ₄ S ₂	ber.	30,29	5,08	32,35
		gef.	30,04	5,02	32,02
iso-C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₂ O ₄ S ₂	ber.	33,79	5,67	30,06
		gef.	33,94	5,61	30,04
C ₆ H ₅	C ₉ H ₁₀ O ₄ S ₂	ber.	43,89	4,09	26,04
		gef.	43,61	4,70	26,24
CH ₂ =CH- ^{a)}	C ₅ H ₈ O ₄ S ₂	ber.	30,60	4,11	32,68
		gef.	31,32	4,66	31,86

a) Die Abweichungen der Analyse vom theoretischen Wert sind durch das Monomere bedingt.

4.2.2.2. Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei der radikalischen Polymerisation

Die Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurven erfolgte in einem modifizierten Dilatometer nach Schulz, Henrici und Olive⁶³⁾ von 5,47 ml Inhalt und einer eingeschliffenen Kapillare von 0,05 ml Inhalt bei 60°C ± 0,05°C.

Zur Bestimmung des Umsatzes wurde die Polymerlösung mit Dioxan quantitativ in einen 100 ml Kolben NS 29 gespült. Das Dioxan wurde am Rotavapor abgezogen und der Rückstand zur Extraktion des Monomeren 20 min mit 20 ml Methanol gerührt, in einer G 4 Fritte abgesaugt und bei 60°C/2 Torr getrocknet. Aus dem Kapillarenstand bei Abbruch der Reaktion und dem entsprechenden Umsatz wurde der prozentuale Umsatz pro Skalenteil ermittelt. Mit diesem Wert wurden alle Kontraktionswerte auf die entsprechenden Umsätze umgerechnet.

Für eine 0,609 molare Lösung der Monomeren in Dioxan wurden folgende Werte erhalten.

Vinylphenyl-methylendisulfon	:	2,2 % / Skt.
Vinyläthyl-methylendisulfon	:	2,1 % / Skt.
Styrol	:	1,5 % / Skt.

Die Kontraktionskurven in Abb. 3 wurden in einem Dilatometer von 7,15 ml Inhalt und einer eingeschliffenen Kapillare von 0,05 ml Inhalt gemessen.

4.2.2.3. Bestimmung der Umsatz-Zeit- bzw. Kontraktions-Zeit-Kurven bei der anionischen Polymerisation

Zur Bestimmung der Umsatz-Zeit- bzw. Kontraktions-Zeit-Kurven bei der anionischen Polymerisation wurden die Proben wie folgt vorbereitet:

In einen 10 ml Meßkolben wurden 6,09 mMol bzw. 10 mMol der Monomeren ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5 ; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) eingewogen und in ca. 5 ml Dioxan oder DMF gelöst. Die Initiatorlösung wurde dann mit einer 0,1 ml bzw. 0,5 ml Meßpipette hinzugegeben. Falls ein weißer Niederschlag ausfiel (in Dioxan), wurde er durch Schütteln in Lösung gebracht. Nach Auffüllen mit dem Lösungsmittel wurde der Ansatz in Eis gekühlt und in das ebenfalls in Eis stehende Dilatometer mit Hilfe einer Injektionsspritze eingefüllt. Die Meßkapillare wurde aufgesetzt und das Dilatometer in das Polymerisationsbad ($25^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$) eingehängt. Die Zeit zwischen Initiatorzugabe und erster Ablesung betrug ca. 10 min.

4.2.3. Radikalische Polymerisation von ungesättigten Benzoyl-harnstoff-derivaten

4.2.3.1. Methacrylbenzoyl-harnstoff

1,1612 g (5 mMol) Methacrylbenzoyl-harnstoff und 4,00 mg AIBN wurden in 10 ml Dioxan gelöst und bei 60°C polymerisiert. Nach 1 Std. fiel das Polymere aus. Es wurde nach 3 Tagen abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

Umsatz: 1,12 g (96,5 %)

Das Polymere wurde aus DMF /Methanol umgefällt.

Analyse: $(C_{12}H_{12}O_3N_2)_n$

ber.: 62,06 % C ; 5,21 % H ; 12,06 % N

gef.: 60,41 % C ; 6,17 % H ; 13,12 % N

4.2.3.2. Acrylbenzoyl-harnstoff

1,0911 g (5 mMol) Acrylbenzoyl-harnstoff und 4,00 mg AIBN wurden in 5 ml DMF bei 60°C polymerisiert. Nach 1 Tag wurde die Lösung auf 17 ml verdünnt und das Polymere aus 170 ml Methanol ausgefällt.

Umsatz: 1,08 g (≈ 100 %)

4.2.4. Kalorimetrische Polymerisation von Acrylmethyl-urethan, Acrylbenzoyl-harnstoff und Acrylamid

4.2.4.1. Das Kalorimeter ^{47) 64) 65)}

Abb. 22 zeigt einen schematischen Längsschnitt durch das Differenz-Zwillings-Kalorimeter nach F.H. Müller und H. Martin. Es besteht aus einem axial durchbohrten, zylindrischen Kupferblock, der - mit Hilfe einer Regelvorrichtung - durch außen aufgebrachte Heizwicklungen zeitlich linear aufgeheizt werden kann. Die Temperatur wird von einem Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen und mit einem Schreiber registriert. In den Bohrungen des Kupferblocks befinden sich zwei zur Aufnahme der Meß- und Vergleichsprobe dienende Metallröhrchen,

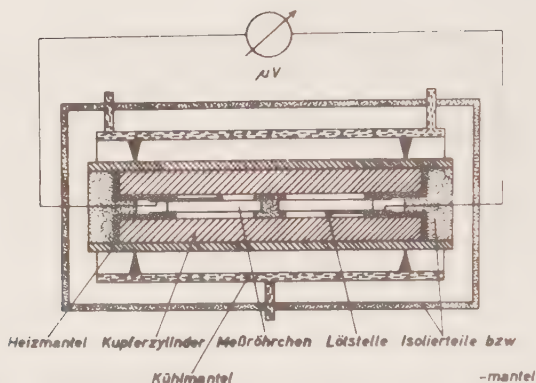


Abb. 22: Schematischer Längsschnitt durch das Differenz-Zwillings-Kalorimeter nach F.H. Müller und H. Martin

die in Eternithalterungen ruhen und auf diese Weise durch einen schmalen Luftspalt vom Kupferblock isoliert sind. Durch die mittlere Halterung wird die Bohrung in zwei Kammern geteilt. Mit einem Thermoelement in Differenzschaltung kann man den Temperaturunterschied zwischen den beiden Metallröhrchen bis auf $0,001^{\circ}\text{C}$ messen und durch einen Schreiber registrieren. Heizt man das leere Kalorimeter auf, so wird zwischen rechtem und linkem Metallrohr keine Temperaturdifferenz auftreten - die Thermospannung zwischen beiden ist demnach Null - und der Schreiber registriert keinen Ausschlag. Bringt man nun in die eine Kammer z.B. ein mit einer organischen Substanz gefülltes Glasrohr, so nimmt diese Probe beim Aufheizen des Kalorimeters wegen der spezifischen Wärme des Stoffes noch zusätzlich Wärme auf, wodurch sich eine konstante Temperaturdifferenz zwischen den beiden Röhrchen einstellt. Tritt jedoch in diesem Röhrchen noch eine zusätzliche Wärmetönung (Schmelz- oder Reaktionswärme) auf, so wird die konstante Temperaturdifferenz verändert, was der Schreiber in einer Kurve registriert. Die Fläche unter der Kurve ist ein Maß für die aufgetretene Wärmemenge. Sie kann nach einer Eichung durch Planimetrieren bestimmt werden.

Eichung: $10 \text{ mm}^2 = 0,064 \text{ cal}$

Die Aufheizgeschwindigkeit betrug in allen Fällen $0,4^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.4.2. Thermische Polymerisation und Polymerisation im festen Zustand

4 - 6 mg der zu untersuchenden Monomeren wurden unter Stickstoff in ein Kalorimeterröhrchen eingeschmolzen. Zur thermischen Polymerisation in der Schmelze wurden sie direkt im Kalorimeter gemessen ⁺). Zur Polymerisation im festen Zustand wurden die Proben mit einer ^{60}Co -Quelle (270 000 r/Std.) 6, 11, und 21 Std. bestrahlt ⁺⁺) und anschließend im Kalorimeter linear aufgeheizt.

4.3. Charakterisierung der Monomeren und Polymeren

4.3.1. Spektrale Charakterisierung

Infrarotspektren

Die IR-Spektren der dargestellten Verbindungen wurden in einem Perkin-Elmer IR-Spektrometer Infrakord Modell 137 NaCl in KBr oder Nujol aufgenommen.

Ultraviolett-Spektren

Die UV-Spektren wurden in einem Perkin-Elmer UV-Spektrometer Infrakord Modell 137 UV in 95 %igen Äthanol (Uvasol ^R der Fa. Merck) aufgenommen.

NMR-Messungen

Die NMR-Spektren wurden an einem Varian A 60 - Spektrometer in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ mit TMS als innerem Standard aufgenommen.

⁺) Herrn Priv. Doz. Dr. H.G. Kilian, Herrn Dipl. Phys. G. Asbach und Herrn Dipl. Phys. W. Glenz danke ich für die Durchführung der kalorimetrischen Messungen.

⁺⁺) Ich möchte dem Direktor der Strahlenklinik, Herrn Prof. Dr. du Mesnil de Rochemont sowie Herrn Dr. Hagemann für die Möglichkeit dieser Messungen danken.

Massenspektren

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Atlas CH - 4 - Spektrometer durchgeführt.

Die Polymeren, die Acrylamid-Derivate (XXXIX) und (XLVI) und das 1,2-Dibromäthyl-phenyl-methylendisulfon wurden im Direkteinlaßsystem gemessen. Die anderen niedermolekularen Sulfone wurden im Hochtemperatur-Einlaß (HTE) bei 150° C gemessen.

4.3.2. Viskositätsmessungen an Poly-S-vinyl-methylendisulfonen

Die Viskositäten wurden in einem modifizierten Ubbelohde-Viskosimeter gemessen, das zwischen Kapillare und Vorratsgefäß eine Fritte besaß, so daß die Lösung vor jeder Messung filtriert wurde. Die Messungen wurden bei 25° C in Dioxan durchgeführt. Die Durchlaufzeit für das Lösungsmittel Dioxan betrug $t_0 = 119,2$ sec bzw. $104,1$ sec.

Die Ermittlung der Grenzviskosität $[\eta]$ erfolgte durch graphische Extrapolation der η sp/c - Werte (c in g/100 ml) zur Konzentration null. Es wurden jeweils 3 - 5 Konzentrationen gemessen. Zur Auswertung der Meßergebnisse siehe Tab. 17, Seite 91.

4.3.3. Molekulargewichtsbestimmung von Poly-S-vinylmethylen-disulfonen

Die Molekulargewichte wurden in einem Dampfdruck-Osmometer der Fa. Mecrolab, Mountain View, USA, in THF bei 37° C bestimmt.⁺⁾

Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung

$$M = \frac{k \cdot c}{\Delta T_0}$$

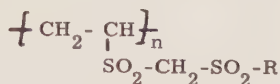
c = Konzentration in g/100 g

k = 4 703,46 für THF

ΔT_0 = auf $t = 0$ extrapolierte Temperaturdifferenz (siehe Abb. 23).

⁺⁾ Ich danke Herrn Prof. Dr. Kämmerer und Herrn Dr. W. Daly für die Durchführung der Messung im Organ. Chem. Institut der Universität Mainz.

Tab. 17: Viskositätsmessungen an Poly-S-vinyl-methylendisulfonen
in Dioxan ($t_0 = 119,2$ sec. bzw. $104,1$ sec.)



R	Init. [Mol%]	c [g/100ml]	η_{sp}	$\eta_{sp/c} \cdot 10^2$	$[\eta] \cdot 10^2$ [100 ml/g]
C_6H_5	0,273 a)	4,250	0,196	4,62	4,1
		3,542	0,161	4,53	
		3,036	0,136	4,48	
		2,361	0,104	4,40	
C_6H_5	0,5 b)	3,531	0,164	4,66	4,0
		2,942	0,134	4,53	
		2,522	0,113	4,49	
		2,207	0,098	4,44	
		1,962	0,085	4,36	
C_6H_5	0,5 b)	3,083	0,133	4,30	3,7
		2,789	0,117	4,20	
		2,575	0,108	4,18	
		2,369	0,098	4,14	
C_6H_5	0,5 c)	2,994	0,110	3,66	3,4
		2,709	0,098	3,62	
		2,455	0,088	3,60	
C_2H_5	2 c)	1,487	0,059	4,01	3,4
		1,239	0,048	3,93	
		1,062	0,041	3,87	
		0,929	0,035	3,79	
		0,866	0,031	3,75	

- a) Natrium-äthylphenyl-methylendisulfon als Initiator
b) Kalium-tert.butylat als Initiator
c) AIBN als Initiator
d) zu massenspektrometrischen Untersuchungen verwendet.

Probe 1: Poly-vinyl-phenylmethyldisulfon

Einwaage: 54,3 mg in 5 ml THF; $\Delta T_0 = 1,35^\circ\text{C}$

$$M = \frac{4\,703,46 \cdot 1,221}{1,35} = 4250$$

Molekulargewicht: 4250 (DP = 17)

Probe 2: Poly-vinyl-äthyl-methyldisulfon

Einwaage: 74,0 mg in 5 ml THF; $\Delta T_0 = 1,55$

$$M = \frac{4\,703,46 \cdot 1,665}{1,55} = 5060$$

Molekulargewicht: 5060 (DP = 26)

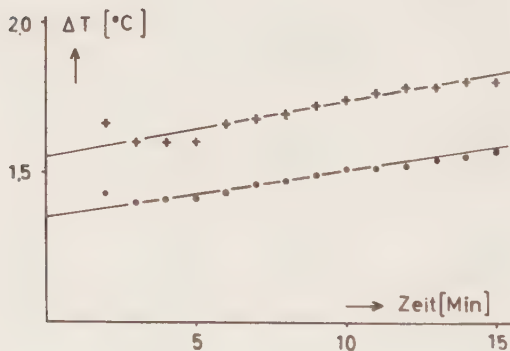


Abb. 23: Extrapolation der Temperatur-Zeit-Kurven zur Ermittlung

der ΔT_0 - Werte

Kurve 1: Poly-vinyläthyl-methyldisulfon

Kurve 2: Poly-vinylphenyl-methyldisulfon

4.3.4. Bestimmung der Übertragungskonstanten von Äthyl-phenyl-methylendisulfon

Zu einer frisch angesetzten Lösung von AIBN (0,3 Gew. %) in Styrol (2 - 2,5 g) wurden steigende Mengen von Äthyl-phenyl-methylendisulfon als Kettenüberträger sowie 5 ml Dioxan zugesetzt und bis zu Umsätzen unterhalb 10 % bei 60° C polymerisiert. Das Polystyrol wurde aus Methanol ausgefällt, abgesaugt und bei 60° C/2 Torr getrocknet. Die Viskositäten der Proben wurden bestimmt (Abb. 24).

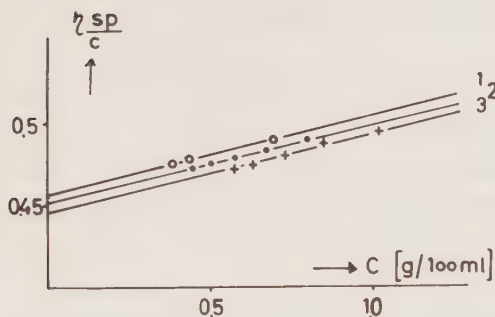


Abb. 24: Ermittlung der Grenzviskosität $[\eta]$ von Polystyrol mit Äthylphenyl-methylendisulfon als Kettenüberträger

Kurve 1: Ansatz 1,

Kurve 2: Ansatz 2,

Kurve 3: Ansatz 3.

Aus den Grenzviskositäten wurden die Polymerisationsgrade P_n der Proben mittels der für unfractionierte Polystyrole geltenden Viskositäts-molekulargewichts-Beziehung bestimmt

$$[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot P_n^{0,73}$$

$$\log P_n = 1,3699 \cdot (\log [\eta] + 2,3363)$$

Die Übertragungskonstanten $K_{\bar{U}}$ wurden aus diesen Werten nach der Mayo'schen Gleichung ³⁷⁾ berechnet:

$$K_{\bar{U}} = \left[\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_o} \right] \cdot \frac{M}{S}$$

- P_n = Polymerisationsgrad des Styrols mit Kettenüberträger
 P_o = Polymerisationsgrad des Styrols ohne Kettenüberträger
 S = Mol Überträger
 M = Mol Monomeres (Styrol)

Ansätze:

Styrol / AIBN-Lösung

7,802 g Styrol + 23,4 mg AIBN (0,3 Gew. %)

Diese Lösung wurde zu den folgenden 3 Ansätzen genommen.

Ansatz 1: 3,293 g Styrol/AIBN -Lsg. + 5 ml Dioxan

$$[\eta] = 0,457$$

Ansatz 2: 2,104 g (0,0202 Mol Styrol / AIBN - Lsg. + 0,3142 g (0,00127 Mol) Überträger + 5 ml Dioxan

$$[\eta] = 0,452$$

Ansatz 3: 2,405 g Styrol / AIBN-Lsg. + 0,7048 g (0,00284 Mol) Überträger + 5 ml Dioxan.

$$[\eta] = 0,445$$

Tab. 18: Berechnung der Übertragungskonstanten $K_{\bar{U}}$ von Äthyl-phenyl-methylendisulfon

Ansatz	$\log [\eta]$	P_n	$\frac{1}{P_n} \cdot 10^3$	$\frac{M}{S}$	$K_{\bar{U}}$
1	0,6599-1	542,7	1,8426		
2	0,6551-1	534,3	1,8709	15,9684	$61 \cdot 10^{-5}$
3	0,6484-1	523,3	1,9109	8,1360	$55 \cdot 10^{-5}$

Aus Tab. 18 ergibt sich als Mittelwert für die Übertragungskonstante von Äthyl-phenyl-methylendisulfon mit Polystyrol bei 60° C.

$$K_{\bar{U}} = 58 \cdot 10^{-5}$$

5. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden CH-acide S-Vinyl-methylendisulfone und NH-acide Vinylsulfonyl-, Acryl- und Methacrylharnstoffe und -urethane dargestellt, und in ihren Polymerisationsreaktionen untersucht.

1. Die CH-aciden S-Vinyl-methylendisulfone wurden durch selektive Oxydation der Formaldehyd-S-vinylmercaptale und durch Wasserabspaltung aus β -Hydroxyäthyl-methylendisulfonen dargestellt.

Durch Kondensation von S-Vinyl-S²-phenyl-methylendisulfon und Dimethylsulfoxid konnte das Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonyl-methylid als erster Vertreter eines ungesättigten, polymerisationsfähigen Schwefel-Ylids dargestellt, polymerisiert und spektroskopisch charakterisiert werden.

2. Die S-Vinyl-methylendisulfone wurden radikalisch mit AIBN und anionisch mit K-tert.butylat polymerisiert. Durch Vergleich der Polymerisationsfähigkeit von Vinyl-phenyl-methylendisulfon und Vinylphenylsulfon wurde postuliert, daß die anionische Polymerisation über einen Wasserstoffwanderungs-Polyadditions-mechanismus verläuft.

3. Durch vergleichende Untersuchungen von gesättigten, ungesättigten und (radikalisch und anionisch dargestellten) polymeren Methylendisulfonen im Massenspektrometer konnte der Polyadditionsmechanismus bei der anionischen Polyreaktion durch das Auftreten der charakteristischen m/e - Werte 218, 154 und 109 bestätigt werden. Weiterhin wurden einige massenspektrometrische Zerfallsreaktionen der untersuchten Methylen-disulfone aufgezeigt.

4. Die ungesättigten NH-aciden Urethan- und Harnstoff-Derivate wurden durch Umsetzung von Acrylisocyanat (aus Acrylchlorid und Silberisocyanat) mit Methanol und von Vinylsulfonyl-, Acryl- und Methacrylamid mit Benzoyl- bzw. Phenylsulfonyl-isocyanat dargestellt.

Bei Versuchen, durch Umsetzung von Acryl- bzw. Methacrylamid mit Oxalylchlorid die entsprechenden ungesättigten Acylisocyanate darzustellen, wurde das Methacryl-oxalsäureimidchlorid isoliert und durch Derivate analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

Die pyrolytische Zersetzung des Methacryl-oxalsäureimidchlorids führte jedoch hauptsächlich durch HCl-Addition an die Methacryl-Doppelbindung zu dem β -Chlor-iso-buttersäure-isocyanat, das durch die entsprechenden Methyl- und Phenylurethane charakterisiert wurde.

5. Acrylmethyl-urethan konnte mit Hilfe von γ -Strahlen (^{60}Co) im festen Zustand polymerisiert werden. Die Polymerisationswärmen vor und nach der Bestrahlung wurden kalorimetrisch gemessen und unterscheiden sich nicht. In wie weit dies auf eine Zerstörung des Kristallgitters während der Bestrahlung zurückzuführen ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Hanns Ufer, DBP 635 396 (22. Sept. 1936)
- 2) L. Ramberg, B. Bäcklund, Arkiv Kemi, Mineral. Geol.
13A/27, 50 (1940)
- 3) C. d. Buckley, J.L. Charlish, J. D. Rose, J. Chem. Soc.
1947, 1514 - 17
- 4) A. H. Ford-Moore, J. Chem. Soc. 1949, 2433
- 5) C. C. Price, O.H. Bullit, jr., J. Org. Chem. 12, 238 (1947)
- 6) C. G. Overberger, D.L. Schoene, P. M. Kamath
J. Org. Chem. 19, 1486 (1954)
- 7) J. Heyna, Angew. Chem. 74, 966 (1962)
- 8) Brit. 659 799 24. Okt. 1951 (Brit. Celanese Ltd)
- 9) H. Böhme, H. Bentler Chem. Ber. 89, 1464 (1956)
- 10) H. P. Koch, W. E. Moffit, Trans. Faraday Soc. 47, 7 (1951)
- 11) C. C. Price, S. Oae, Sulfur bonding, The Ronald Press
Company, N. Y. 1962
- 12) M. F. Schostakovskii, E. N. Prilezhaeva, V. A. Azovskaya,
J. Yansons, S. Yansons, Zhur. Obshechi Kim. 31, 2079 (1961)
- 13) M.F. Schostakovskii, E.N. Prilezhaeva, A.V. Sviridora
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 146, 837 (1962)
- 14) C.C. Price, J. Zomlefer, J. Amer. chem. Soc.
72, 14 (1950)
C. C. Price, H. P. Morita, ibid 75, 4747 (1953)
- 15) F. C. Forster, J. Amer. chen. Soc. 74, 2299 (1952)
- 16) D. L. Schoene, U S 2.493.364
U S 2.505.366
- 17) J. W. Schappel, U S 2.623.035 23. Dez. 1952
U S 2.623.807 30. Dez. 1952
- 18) E. M . Pearce J. Polymer Sci. 40, 237 (1959)
- 19) H. Niebergall DBP 1.093.994 1. Dez. 1960
- 20) K. Weissmermel DBP 1.129.697 17. Mai 1962
- 21) S. Hünig, O. Boes, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 (1953)
- 22) E. P. Kohler, M. Tischler, J. Amer. chem. Soc. 57, 223 (1935)
Houben - Weyl 9, 251
- 23) R. Gompper, H. Euchner, Chem. Ber. 99, 527 (1966)
- 24) J. Diekmann, J. Org. Chem. 30, 2272 (1965)
- 25) H. Morawetz, J. Polymer Sci. C 1, 65 (1963)

- 26) H. Diefenbach, F.H. Müller, H. Ringsdorf, Kolloid - Z.
und Z. f. Polymere 203/2, 158 (1965)
 - 27) H. Diefenbach, F.H. Müller, H. Ringsdorf, Kolloid - Z.
und Z. f. Polymere 209/2, 141, (1966)
 - 28) K. Gollmer, F.H. Müller, H. Ringsdorf, Makromolek. Chem.
92, 122 (1966)
 - 29) W. Brügel, Th. Ankel, F. Krückeberg, Z. Elektrochem.,
Ber. Bunsenges.physik. Chem.64, 1121 (1960)
 - 30) H. Diefenbach, H. Ringsdorf, Angew. Chem. 78, 1019 (1966)
Angew. Chem. Internat. Ed. 5, 971 (1966)
 - 31) E. A. Fehnel, M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 71, 231 (1949)
 - 32) R. Wilhelms, Diplomarbeit Marburg 1967
 - 33) H. Diefenbach, H. Ringsdorf, R. Wilhelms, in Vorbereitung
 - 34) G. V. Schulz, G. Henrici, S. Olive, Z. Elektrochem.
60, 303 (1956)
 - 35) C. C. Price, J. Polymer Sci. 1, 83 (1946)
 - 36) C. C. Price, J. Polymer Sci. 3, 772 (1948)
 - 37) L. Küchler, Polymerisationskinetik, Springer Verlag Berlin
 - 38) H. R. Schüddemage, D. O. Hummel, Kolloid-Z. und Z.f.
Polymere, 210, 103 - 111 (1966)
 - 39) G. G. Wanless, J. P. Kennedy, Polymer 6, 111 (1965)
 - 40) S. Meyerson, H. Drews, E. K. Fields, Analytic. Chem. 36,
1294 (1964)
 - 41) H. Diefenbach, H. Ringsdorf, U. J. Zahorszky, in Vorbereitung
 - 42) A. J. Speciale, L. R. Smith, J. Org. Chem., 27, 4361 (1962)
 - 43) A. J. Speciale, L. R. Smith, J. Org. Chem. 28, 1805 (1963)
 - 44) T. Lieser, K. Kemner, Chem. Ber. 84, 4 (1951)
 - 45) H. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers John Wiley And Sons,
Inc. N.Y. 1952, S. 321
 - 46) O. C. Billeter, Chem. Ber. 37, 690 (1904)
 - 47) F. H. Müller, H. Martin, Kolloid-Z. und Z. f. Polymere
172, 97 (1960)
 - 48) P. G. Garrat, Polymer 3, 323 (1962)
 - 49) M. Magat, Polymer 3, 449 (1962)
 - 50) E. D. Eanes, G. Donnay, Z. Kristallogr.
111, 368 (1959)
- M. D. Cohen. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 1996

- 51) K. Hayashii, M. Nishii, S. Okamura, J. Polymer Sci. C 4,
839 (1964)
- 52) H. Morawetz, J. Polymer Sci C 6/12, 45 (1966)
- 53) H. Morawetz, N. Morosoff, B. Post, J. Amer. chem. Soc.
87, 3035 (1965)
- 54) F. L. Hirsfeld, G. M. J. Schmidt, J. Polymer Sci. A 2, 2181
(1964)
- 55) R. M. Joshi, J. Polymer Sci 56, 313 (1962)
- 56) M.A. Bruck, V. J. Luchovickiy, Makromolek. Verb. Moskau
8/5, 913 (1966)
- 57) G. Asbach, H. Diefenbach, G. Donnay, W. Glenz, H. G. Kilian,
H. Ringsdorf, in Vorbereitung
- 58) H. Ringsdorf, C. G. Overberger, Makromolek. Chem. 44 - 46,
418 (1961)
- 59) G. B. Buttler, R. J. Angelo, J. Amer. chem. Soc. 79, 3128 (1957)
- 60) W. E. Gibbs, J. T. Murray, J. Polymer Sci. 58, 1211 (1962)
- 61) H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563,
62 (1949)
- 62) E. E. Royals, L. L. Harrel jr., J. Amer. chem. Soc. 77,
3406 (1955)
- 63) G. V. Schulz, G. Henrici, S. Olive, Z. Elektrochem. 60, 303 (1956)
- 64) H. G. Kilian, F. H. Müller, Kolloid-Z. u. Z. f. Polymere 192,
34 (1963)
- 65) G. Ebert, Melliand Textilberichte 1 (1967), 87
- 66) Houben - Weyl VI/2 S. 12

7. LEBENS LAUF

Am 19. Oktober 1938 wurde ich als Sohn des Verwaltungsangestellten Johann Diefenbach und seiner Ehefrau Margarete, geb. Huhn (gest. 29. 11. 1945), in Marburg geboren. Bis zum Jahre 1939 wohnte ich in Frankenberg-Eder. Dann zogen wir nach Schrimm/Posen in Polen, wo ich im Herbst 1944 in die Volksschule kam.

Nach der Flucht um die Jahreswende 1944 / 45 setzte ich meine Volksschulzeit in den Orten Frankenberg-Eder, Oberweimar/Kreis Marburg und Rennertehausen / Kreis Frankenberg fort.

Ab Ostern 1950 besuchte ich das Edertalgymnasium, wo ich am 27. Februar 1959 das Reifezeugnis erwarb.

Im Sommersemester 1959 begann ich das Studium der Chemie an der Philipps-Universität Marburg. Dort legte ich am 14. und 18. Dez. 1961 die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 16. Dez. 1963 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Die Diplomarbeit über „Darstellung und Polymerisation von S-Vinyl-methylendisulfonen“ führte ich im Institut für Polymere in Marburg durch und beendete damit das Diplomexamen am 25. Februar 1965.

Am 1. März 1965 begann ich die vorliegende Doktorarbeit.

Seit dem 19. Juli 1966 bin ich verheiratet.

